

최 종
연구보고서

완효성 비료 개발에 관한 연구

Studies on the development of controlled release
urea fertilizer

연구기관
포항공과대학교

농 립 부



제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “완효성 비료 개발에 관한 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2000 . 12 . 31

| | |
|-----------|---------|
| 주관연구기관명 : | 포항공대 |
| 총괄연구책임자 : | 이 건 홍 |
| 세부연구책임자 : | 허 중 |
| 위탁연구기관명 : | 성균관대 |
| 위탁연구책임자 : | 안 정 호 |
| 협동연구기관명 : | 영남농업시험장 |
| 협동연구책임자 : | 박 경 배 |
| 협동연구기관명 : | 영남대 |
| 협동연구책임자 : | 김 복 진 |

여 백

요 약 문

I. 제 목

완효성 비료 개발

II. 연구개발의 목적 및 중요성

본 연구는 농업의 경쟁력 증가와 환경오염 감소를 위해 완효성 비료를 개발하는 것을 목적으로 한다. 비료는 빠른 속도로 용해되어 강수의 영향으로 유실되거나 증발되어 실제 작물의 비료 이용율은 50%를 넘지 못하는 것으로 알려져 있다. 비료가 유실되어 작물의 양분 이용율이 감소되면, 시비 횟수를 늘려주어야 하므로 비료 구입비용과 노동비용이 추가로 필요하게 된다. 심화되어가고 있는 농촌노동력의 부녀화, 고령화의 농촌현실과 값싼 외국농산물의 국내시장 점유율 증가를 감안할 때, 시비노력의 절감이 가능한 비료의 필요성이 한층 더 강조된다. 뿐만 아니라 유실된 비료는 질산염(nitrates) 및 아질산염(nitrites)등으로 전환되어 하천 및 지하수 오염을 유발하는 원인이 되기도 한다.

완효성 비료는 장기간에 걸쳐 비료 성분을 서서히 방출하므로, 비료의 유실량을 줄이고, 시비에 따르는 노동력을 절감할 수 있으며, 하천 및 지하수의 오염원을 획기적으로 감소시킬 수 있으므로 선진 농업을 위해서는 필히 개발, 보급하여야 한다. 현재 우리나라에서 생산, 보급중인 완효성 비료는 8종으로서, 이중 2종만이 순수 국내기술에 의해 개발되었으며 나머지는 외국수입품이다. 그러나, 국내제품의 경우 용출의 불균일성, 비싼 가격 등으로 인하여 농가보급이 미진한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 선진국 제품과 동등 또는 이상의 성능을 가지는 완효성 비료를 개발하여, 농업의 선진화를 도모하고자 한다.

III. 연구개발 내용 및 범위

본 연구는 농업의 경쟁력 증가와 비료 시비 감소로 인한 환경오염 감소를 위해 완효성 비료를 개발하는 것을 내용으로 하였다. 비료의 완효성을 실현하는 방법이 다양함을 감안하여, 1차년도에는 가능한 모든 완효성 비료를 연구의 대상으로 삼았으며, 그중 가능성이 큰 것을 중심으로 단계적으로 연구의 대상을 축소, 심화하였다.

1차년도에는 주관기관인 포항공대는 완효성 유리비료, 생분해성 천연물질을 이용한 완효성 피복비료 및 완효성 고분자 피복비료를 연구하였으며, 제 1 협동기관인 영남대는 폐지-유황 composite에 의한 완효성 비료 개발을, 제 2 협동기관인 영남농업시험장은 완효성 비료의 시용기술 개발 등으로 연구범위를 나누어 연구활동을 하였다. 각 비료별 연구내용은 다음과 같다.

1. 유리비료로는 $P_2O_5-K_2O$ 이성분계 및 $P_2O_5-CaO-K_2O$ 삼성분계 유리를 제조하여 수중에서의 용출도를 조사하였으며, 유리의 구조 및 이온교환 특성을 토대로 용출기구를 구명하였다.
2. 완효성 피복으로 사용할 수 있는 생분해성 천연물질의 종류가 상당히 많으므로 적절한 피복물질의 선정을 위한 screening method를 개발하였으며, 이를 토대로 에틸셀룰로우스 및 한천을 최종 피복 물질로 선정하였다. 한편 다양한 종류의 고분자 피복물질에 대한 탐색도 수행하였다.
3. 폐 신문용지를 가공 처리한 후 요소비료를 흡착하여 fiberboard형태로 성형하였으며, 액체 유황을 코팅하여 완효성 비료를 제조하였으며, 제품의 분석 및 수중 용출량에 대한 조사를 수행하였다.

2차년도에는 용출특성이 만족스럽지 않은 유리비료를 연구의 범위에서 제외하였다. 원래의 연구계획은 2차년도에는 피복공정에 대한 연구를 수행할 예정이었으나, IMF 사태로 인한 연구비의 감소로 피복기의 구매가 불가능하여 고분자 피복재료의 국산화 연구 및 천연물질에 대한 생분해 연구를 주로 수행하였고, 수작업으로 시작품을 제조하여 시작품의 특성을 평가하

였다. 영남대는 bench top scale로 페지-유황 composite 비료의 granule 시제품을 제조하였으며, 시제품의 물리, 화학적특성을 조사하고 수중 및 토성별 양분이동변화를 살펴 보았다. 영남농업시험장은 시제품과 시판 완료성 비료의 용출특성과 시비효과를 검증하는 연구를 수행하였다.

3차년도에는 자체 제작한 드럼식 피복기를 이용하여 완료성 비료의 시제품을 제조하고 완료성 검증연구를 하였다. 이 연구를 통하여 피복-건조를 반복하는 새로운 피복공정을 개발함으로써 완료성을 외국제품 수준으로 향상시킬 수 있었다. 이와 병행하여 (주) 조비에서 보유하고 있는 유동층 피복기로 고분자 피복비료 시제품도 제조, 검증하였으며, 역시 외국제품 수준의 완료성을 가진 시제품을 제조할 수 있었다. 영남대에서는 bench top scale의 제조법을 보완 및 수정하였으며, pilot scale의 제품 제조를 위한 기초자료를 확보하였다. 또한 시제품을 이용하여 작물의 양분이용률, 토양의 이화학성에 미치는 영향 등을 조사하고 사용기술을 검토하였다. 영남농업시험장에서는 시제품의 시비방법별 특성 및 효과를 검증하였으며, 현재까지 제조된 시제품의 현황 및 개선점 등을 구명하였다.

IV. 연구개발결과 및 활용에 대한 건의

본 연구에서 개발 대상으로 삼았던 비료는 총 4종이며, 다음에 각각의 비료에 대한 연구개발 결과를 요약하였다.

1. 유리비료

$P_2O_5-K_2O$ 이성분계 및 $P_2O_5-CaO-K_2O$ 삼성분계 유리를 제조하여 수중에서의 용출도를 조사한 결과, 상당히 빠른 속도로 용해하여 생육기간이 긴 벼 농사용 완료성 비료로는 적합하지 않음을 확인하였다. 한편, 유리의 구조 및 이온교환 특성을 토대로 용출기구를 구명하였는데, 유리의 용해는 초기에는 주로 확산에 의존하고 시간이 지날수록 점차 유리매질 전체가 균질하게 용해되는 과정을 수반하였다. 유리비료의 화학적 내

구성은 P_2O_5 의 함량이 작을수록, 그리고 CaO 의 함량이 많을수록 향상되었으며, K_2O 를 첨가함에 따라 화학 내구성이 감소되었다. 암모니아 분위기에서 제조한 유리는 질소 함량이 최대 3wt%였으며, Mg_3N_2 를 부원료로 사용하고 암모니아 분위기에서 제조한 것은 12~20%정도의 질소함량을 나타내었다.

2. 생분해성 피복 비료

평막 형태의 피복물질을 대상으로 확산계수를 구하고, 이 확산계수를 사용한 편미분 방정식으로부터 장기간에 걸친 용출곡선을 예측하는 모델을 개발하였다. 이 모델을 사용하여 다양한 천연물질을 대상으로 screening 실험을 하여 완효성 비료의 피복물질로 Agar와 Ethylcellulose 등 두 물질을 선정하였다. 선정된 두 물질은 피복-건조를 반복하는 새로운 피복방법을 통하여 피복비료 시제품을 제조에 응용되었다. Agar의 경우 용출특성은 우수하나, 생분해가 신속히 진행되므로 3주 이내의 용출기간이 요구되는 시비에 사용될 수 있는 가능성을 보여주었고, Ethylcellulose의 경우 생분해가 천천히 진행되므로 벼농사에 적용이 가능하였다. 벼재배에 실제로 적용해 본 결과, 초기 용출이 많아서 벼의 초기생육은 양호하였으나 최종 수량은 관행의 93%에 머물렀다. 초기용출을 지연시키기 위해서 최종적으로 개발한 ethylcellulose로 피복된 시제품은 약 3달 이상 지속적인 용출을 나타내었다.

3. 고분자 피복비료

피복용 고분자로 4가지 계열의 고분자를 사용하였다. acryl계열의 latex는 필름의 pin-hole에 의하여 단 시간 내에 요소비료가 용출되었다. PVDC 계열은 결정성의 고분자로서 완효성은 우수하였지만 기계적 물성이 떨어지는 결과가 나왔다. 이러한 단점을 보완하기 위하여, 기계적 물성과 adhesion property를 향상하기 위하여 acryl계열과 PVDC 계열을 blend를 한 결과 기계적 물성과 adhesion이 우수한 피복재료를 얻

었다. 한편, 내수용 피막재료인 PEAA는 소기의 성능을 발휘하지는 못했지만 가공조건만 알 수 있다면 피복재료로 적합할 것이라 판단된다. 시제품을 보리재배에 적용한 결과, 초기 용출이 많이 지연되었으며, 월동 후 지온상승과 더불어 용출이 증가하였다. 보리 생육 및 수량은 초기 용출의 지연으로 인하여 시제품의 80% 수준에 머물렀다. 벼 재배의 경우는, 초기 생육은 양호하고 출수기까지 생육이 좋았으나, 유효경 비율은 낮았다. 벼의 수량은 관행의 98%에 해당하였다. 초기 용출을 억제한 최종 시제품을 옥묘상자 전량시비 결과, 69.7%의 성묘율을 나타내어 성묘장애가 거의 없었다.

4. 폐지-유황 composite 완료성 비교

폐지섬유에 요소를 함침한 후 요소수지를 1차 피복재, 유황을 2차 피복재로 사용하여 시제품을 제조하였다. 시제품의 수중 질소용출량은 LCU와 비슷하였다. 용출속도는 LCU보다는 느렸으며 Meister보다는 현저히 빨랐으나, 40일 이후부터는 비슷한 경향이였다. 요소수지와 유황의 피복 두께가 증가할수록 완료도 역시 증가하였다. 토양중 질소용출량은 식양토(담수상태)의 경우 수중 질소용출량과 비슷한 용출양상을 보였으나, 사양토(토양수분 10%, 20%, 30%)의 경우 토양수분이 적을수록 용출속도는 느렸다. 벼, 옥수수, 고추, 배추 및 무의 경우 시제품구(SRF-100)와 요소구간에 차이가 없었다. 이앙재배에서는 시제품구(SRF-100)에서 요소구보다 수량이 높았으나, 담수 및 건답직파재배에서는 수량이 비슷하였다. 옥수수는 시제품구(SRF-100)가 이삭장이 길고, 이삭경이 굵어서 요소구보다 수량성이 높았다. 고추, 배추와 무는 시제품구(SRF-100)와 요소구간에 수량의 차이가 없었다. 질소흡수량과 질소이율은 벼, 옥수수, 고추, 배추와 무에서 시제품구(SRF-100)가 요소구보다 높았다.

0 활용건의

4종의 완효성 비료를 대상으로 연구한 결과, 2종의 비료는 외국제품과 동등한 수준의 시제품을 만들 수 있었으며, 생분해성 피복 비료도 가능성을 가지고 있음을 확인하였다. 본 연구에서 개발된 완효성 비료들은 후속 연구를 통하여 세부적인 단점들을 보완한다면, 우리 농업에 큰 도움을 줄 수 있을 것으로 판단된다. 완효성 비료의 개발 및 보급은 장기적인 안목에서 지속적으로 개선이 필요하므로, 성능 개선 및 대량생산기법에 대한 후속 연구가 절실히 요구된다.

SUMMARY

I. Title

Development of controlled release fertilizers

II. Objective and significance of the research

This study was carried out to develop controlled release fertilizers (CRF) to increase competitiveness of Korean agriculture and to reduce environmental burden. When urea is applied to a paddy field, less than 50% of the fertilizer is taken up by the plants. Repetitive applications of fertilizers are thus required. This fact increases the cost and the effort of agriculture. Furthermore, excess fertilizer contaminates rivers and underground water.

CRF releases effective nutrients for a long period of time, so it can solve the problem of frequent and excessive use of fertilizers. At present, 2 kinds of domestic CRFs are available, but they are expensive and not satisfactory in quality comparing with imported CRFs.

The main objective of this research is to develop CRFs which is equivalent or superior to the imported CRFs in quality, and thus open the door to a more advanced agriculture.

III. Results

4 different fertilizers were developed in this research. Summary of each of the fertilizers is as follows :

1. Glass fertilizers

Glasses of P_2O_5 - K_2O binary system and P_2O_5 - CaO - K_2O ternary system were investigated as CRFs. Both of them were dissolved fast in water, so they were inappropriate for the CRFs used for rice. Nitrogen content was at most 3% synthesized under ammonia atmosphere. Addition of Mg_2N_2 increases nitrogen content up to 12~20%.

2. Fertilizers with biodegradable coating materials

Efficient screening technique for many natural materials was developed. This method consists of (1) measurement of diffusion coefficient via short period of diffusion experiment with flat sheet of interested material, and (2) prediction of long-term solubility of a coated fertilizer by using differential equations. Agar and ethylcellulose were chosen by this screening technique together with physicochemical property considerations. Agar was easily biodegraded in soil within 4 weeks, so agar-coated CRF is only useful for the plants of short growth period. Ethylcellulose-coated CRF can be applicable for the rice cultivation because ethylcellulose withstands long enough in soil. In real application to rice paddy, the amount of early release was rather large, resulting in slight decrease of final crop. A CRF of steady amount of urea release for 3 months was finally developed.

3. Fertilizers with organic polymer coating

4 kinds of organic polymers were used. Acryl latex film easily

formed pin holes, so the release of urea was relatively fast. PVDC showed very long release with deficient mechanical properties. Blends of acryl latex and PVDC had good mechanical properties and adhesion. PEAA is too hydrophobic in nature, but is expected to be a good candidate as a coating material. Test samples were applied to barley cultivation. Release of fertilizer was retarded in the early period, but it was compensated with the rise of soil temperature after ice melting. As a result, barley crop was slightly decreased. For the case of rice cultivation, growth was good especially at the early stage. The rice yield was almost same as conventional fertilizers. The latest sample (PA8-2W) mixed with rice seed was shown good mature seedling rate of 69.7 percent.

4. Paper-sulfur composite fertilizer

The paper-sulfur composite fertilizer (SRF-100) was manufactured by impregnating the paper fiber with urea, then by coating with urea resin and sulfur. The amount of nitrogen release of a test sample was about same as LCU while the rate of nitrogen release was slower than LCU and much faster than Meister. This difference becomes negligible after 40 days. Nitrogen released increased with increasing thickness of urea resin and sulfur coating. The slow release rate of nitrogen into soil revealed quite similarity with that of nitrogen in the water. It was quite slow into sandy loam with moisture contents of 10%, 20% and 30%. There was very little difference between test sample and conventional fertilizers for the cultivation of rice, corn, red pepper, chinese cabbage and radish. Yield of rice at machine transplanting was higher with the

SRF-100. However, yield of rice at direct seeding on dry soil(DS) and direct seeding flooded soil(FS) were not correlated with between in the SRF-100 and urea. Yield of red pepper, chinese cabbage and radish were not correlated with between in the SRF-100 and urea. However, corn was higher in the SRF-100 than in the urea. Nitrogen efficiency of rice, corn, red pepper, chinese cabbage and radish was higher in the SRF-100 than in the urea.

IV. Suggestions

4 types of CRFs were investigated : Two were almost equivalent to the imported CRFs in quality, and samples coated with biodegradable materials were also considered promising. These CRFs will be a valuable component of Korean agriculture, provided some defects are complemented by continuing research. Since development and wide application of CRFs requires continuous efforts, researches on the improvement of performance and mass production are strongly recommended.

CONTENTS

(영 문 목 차)

| | |
|---|-----|
| Chapter 1 Introduction | 21 |
| 1.1 Background of research | 21 |
| 1.2 Purpose and content of research..... | 25 |
| Chapter 2 Development of controlled-release urea fertilizer with biodegradable coating | 27 |
| 2.1. Controlled-release coated urea fertilizer | 27 |
| 2.1.1 Development history of coated urea fertilizer..... | 27 |
| 2.1.2 Controlled release system..... | 29 |
| 2.2. Theoretical backgrounds | 39 |
| 2.2.1 Steady state diffusion through membrane..... | 39 |
| 2.2.2 Release kinetics | 41 |
| 2.2.3 Measurement of diffusion coefficient | 49 |
| 2.2.4 Prediction of release amount | 54 |
| 2.3. Methods of research | 61 |
| 2.3.1 Analysis of concentration of urea..... | 61 |
| 2.3.2 Synthesis of membrane..... | 62 |
| 2.3.3 Measurement of membrane diffusivity..... | 68 |
| 2.3.4 Synthesis of coated urea fertilizer..... | 74 |
| 2.3.5 Analysis | 80 |
| 2.4. Results of research..... | 89 |
| 2.4.1 Calibration curve of urea concentration..... | 89 |
| 2.4.2 Properties of coating materials..... | 92 |
| 2.4.3 Measurement of diffusion coefficient and Prediction of release amount..... | 121 |
| 2.4.4 Synthesis and properties of coated urea | 150 |
| Appendix | 179 |

| | |
|--|-----|
| Chapter 3 Development of controlled-release synthetic urea fertilizer..... | 205 |
| 3.1. Purpose of research..... | 205 |
| 3.2. Methods of research..... | 206 |
| 3.3. Results of research..... | 209 |
| Chapter 4 Synthesis of polymeric coating materials for controlled release fertilizer | 219 |
| 4.1. Introduction | 219 |
| 4.1.1 Necessity of research | 219 |
| 4.1.2 Research content and purpose..... | 223 |
| 4.2. Synthesis of polymeric coating materials for controlled release fertilizer | 226 |
| 4.2.1 Synthesis of polymeric coating materials by acryl latex resin | 226 |
| 4.2.2 Synthesis of polymeric coating materials by blending of acryl latex | 233 |
| 4.2.3 Synthesis of polymeric coating materials by PEAA dispersion..... | 233 |
| 4.3. Polymeric coating material property | 242 |
| 4.3.1 Result of acryl latex property..... | 242 |
| 4.3.2 Result of acryl latex and halogenate latex blend | 248 |
| 4.3.3 Result of PEAA dispersion | 257 |
| 4.3.4 Result of diffusion test..... | 273 |
| 4.3.5 SEM image of polymer coated fertilizer..... | 295 |
| Chapter 5 Development of application technology of controlled release fertilizer..... | 299 |
| 5.1. Introduction | 299 |
| 5.1.1 Research necessity..... | 299 |
| 5.1.2 Objectives..... | 300 |
| 5.2. Materials and methods..... | 301 |
| 5.3. Results and discussion | 303 |
| 5.3.1 Effects of whole layer application and characteristic of controlled released fertilizer(CRF) in Barley cultivation | 303 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| 5.3.2 | Effects for some application methods and characteristic of CRF in rice cultivation..... | 310 |
| 5.3.3 | Effects of mixed CRF into Nursery Boxes in Rice Culture | 325 |
| 5.4. | The present status and problem of CRF..... | 331 |
| 5.4.1 | The present status of CRF | 331 |
| 5.4.2 | The problem of CRF..... | 332 |
| 5.4.3 | Improvement scheme..... | 333 |
| Summary | | 335 |
| Reference | | 338 |
| | | |
| Chapter 6 | Development of the slow released urea fertilizer manufactured with waste fiber-sulfur composites | 341 |
| 6.1. | Introduction | 341 |
| 6.2. | The slow released urea fertilizer manufactured with waste fiber-sulfur composites | 348 |
| 6.2.1 | Introduction..... | 348 |
| 6.2.2 | Material and Method | 349 |
| 6.2.3 | Results and Discussion..... | 360 |
| 6.2.4 | Conclusions | 374 |
| 6.3. | Effects of slow-released fertilizer urea fertilizer manufactured with waste fiber-sulfur composites on the crops | 375 |
| 6.3.1 | Introduction..... | 375 |
| 6.3.2 | Material and Method | 376 |
| 6.3.3 | Results and Discussion..... | 388 |
| 6.3.4 | Conclusions | 434 |

여 백

목 차

| | |
|-----------------------------|-----|
| 제 1 장 서 론 | 21 |
| 제1절 연구개발의 배경 | 21 |
| 제2절 연구개발의 목적과 범위 | 25 |
| 제 2 장 완료성 피복비료 개발 분야 | 27 |
| 제1절 완료성 피복비료 | 27 |
| 1. 주요 피복비료의 개발역사 | 27 |
| 2. 용출조절 시스템 | 29 |
| 제2절 이론적 배경 | 39 |
| 1. 막을 통한 정상상태 확산 | 39 |
| 2. 용출속도론 | 41 |
| 3. 확산계수의 측정 | 49 |
| 4. 용출량의 예측 | 54 |
| 제3절 연구수행방법 | 61 |
| 1. 요소 농도 분석 | 61 |
| 2. 막의 제조 | 62 |
| 3. 막의 투과도 측정 | 68 |
| 4. 피복비료 제조 | 74 |
| 5. 분석 | 80 |
| 제4절 연구수행결과 | 89 |
| 1. 요소 농도 검량선 작성 | 89 |
| 2. 피복 물질의 특성 및 물성 평가 | 92 |
| 3. 확산계수 측정 및 용출량 예측 | 121 |
| 4. 피복비료 제조 및 특성 | 150 |
| Appendix | 179 |
| 제 3 장 완료성 합성비료 개발 분야 | 205 |
| 제1절 연구개발 목표 및 목표의 달성도 | 205 |
| 제2절 연구수행방법 | 206 |
| 제3절 연구수행내용 및 결과 | 209 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 제 4 장 | 완효성 비료 제조를 위한 고분자 코팅제의 합성 분야 | 219 |
| 제1절 | 서론 | 219 |
| 1. | 연구개발의 필요성 | 219 |
| 2. | 연구개발의 내용과 목적 | 223 |
| 제2절 | 완효성 비료제조를 위한 고분자 코팅제의 합성 | 226 |
| 1. | Acryl latex resin을 이용한 코팅제의 합성 | 226 |
| 2. | Acryl latex의 blend를 이용한 고분자 코팅제의 제조 | 233 |
| 3. | PEAA dispersion에 의한 고분자 코팅제의 제조 | 233 |
| 제3절 | 고분자 코팅제의 특성 및 물성평가 | 242 |
| 1. | Acryl latex의 물성결과 | 242 |
| 2. | Acryl latex와 halogenate latex의 blend 물성결과 | 248 |
| 3. | PEAA의 물성결과 | 257 |
| 4. | Diffusion test결과 | 273 |
| 5. | 고분자 코팅제로 피막을 입힌 비료의 SEM image | 295 |
| 제 5 장 | 완효성 비료 시용기술 개발 분야 | 299 |
| 제1절 | 서론 | 299 |
| 1. | 연구개발의 필요성과 목적 | 299 |
| 2. | 연구개발의 목표 | 300 |
| 제2절 | 재료 및 방법 | 301 |
| 제3절 | 결과 및 고찰 | 303 |
| 1. | 보리재배시 시제품의 특성 및 전층시비효과 | 303 |
| 2. | 벼 재배시 시제품의 특성 및 시비방법별 효과 | 310 |
| 3. | 옥묘상자 전량시비시 시제품의 특성 및 효과 | 325 |
| 제4절 | 완효성비료 현황 및 문제점 | 331 |
| 1. | 현황 | 331 |
| 2. | 보급상 문제점 | 332 |
| 3. | 개선방안 | 333 |
| 적요 | | 335 |
| 인용문헌 | | 338 |
| 제 6 장 | 폐지-유황composite에 의한 완효 요소비료 개발 분야 | 341 |
| 제1절 | 서론 | 341 |
| 제2절 | 폐지-유황composites에 의한 완효요소비료 제조 | 348 |

| | |
|--|-----|
| 1. 서 설..... | 348 |
| 2. 재료 및 방법..... | 349 |
| 3. 결과 및 고찰..... | 360 |
| 4. 결론..... | 374 |
| 제3절 페지-유황composite에 의한 완효요소비료 비효시험 | 375 |
| 1. 서 설..... | 375 |
| 2. 재료 및 방법..... | 376 |
| 3. 시험결과 및 고찰..... | 388 |
| 4. 결론..... | 434 |

여 백

제 1 장. 서 론

제 1 절. 연구개발의 배경

질소(nitrogen), 인(phosphorus), 칼륨(potassium)은 작물의 생육에 필요한 3대 원소이다. 이 중 질소는 작물의 성장에 가장 중요한 원소로 주요 요소 비료의 형태로 공급되는데 이는 요소의 질소 함량이 높고(46%) 제조 비용이 비교적 저렴하기 때문이다. [1,2]

그러나, 요소비료는 빠른 속도로 용해되어 강수의 영향으로 쉽게 유실되거나, 증발되어 실제 작물의 요소 이용률은 일반적으로 50%를 넘지 못하는 것으로 알려져 있다. [3,4] 특히 우리나라 토양은 유기물함량 및 양분보존 능력이 낮아 질소의 이용률이 낮기 때문에 양분의 유실이 적고, 양분 이용률을 높일 수 있는 비료의 개발이 필요한 실정이다. 비료가 유실되어 작물의 양분 이용률이 감소되면 이를 보충하기 위해 시비 횟수를 늘려주어야 하므로 비료 구입비용과 노동비용이 추가로 필요하게 된다. 심화되어가고 있는 농촌노동력의 부녀화, 고령화의 농촌현실과 값싼 외국농산물의 국내 시장 점유율 증가를 감안할 때, 시비노력의 절감이 가능한 비료의 필요성이 한층 더 강조된다. 뿐만 아니라 유실된 요소비료는 질소 순환 과정에 의해 질산염(nitrates) 및 아질산염(nitrites)등으로 전환되어 하천 및 지하수 오염을 유발하는 원인이 되기도 한다. [5,6,7]

이와 같은 문제를 해결하기 위한 방안의 하나로서, 질소원 비료의 용출을 조절하는 완효성 비료를 개발하기 위한 연구가 계속 진행되어 왔다. 완효성 비료는 1954년 미국에서 최초로 개발되었으며, 미국 및 유럽지역에서는 완효성 합성 비료가, 일본에서는 완효성 피복비료가 주로 보급되고 있다. 현재까지 개발된 완효성 비료는 유기합성 완효성 비료와 피복 완효성 비료로 크게 나눌 수 있다. 대표적인 유기합성 완효성 비료로는

UF(Ureaformaldehyde), IBDU(Isobutylidenediurea), CDU(Cyclo-di-urea)등이 있는데, 이들은 물에 대한 용해도가 낮으므로 느리게 용출할 수 있는 특징이 있다. 반면 피복 완효성 비료는 비료 입자를 특정한 물질로 피복하여 용출속도를 낮춘 것으로, 피복 물질에 따라 황피복비료(sulfur-coated urea, SCU)와 수지피복비료(resin-coated urea) 로 구분된다. Table 1-1은 외국의 피복비료 개발현황을 정리한 것이다.

완효성 비료를 개발하려는 많은 연구를 통해 UF나 황피복비료, 수지피복비료 등의 완효성 비료들이 상용화되었다. 그러나 UF의 경우 합성에 드는 비용이 비싼 단점이 있으며 황피복비료의 경우는 황피복 후 작은 균열이나 핀홀(pinhole)을 막기위하여 부가적으로 코팅을 해야하며 황의 사용으로 인해 토양의 산성화를 유발할 수 있다. 한편 수지로 코팅된 비료의 경우 용출특성은 좋으나 공정에 쓰이는 용매가 독성을 지니거나 오염을 일으킬 수 있으며, 유해한 코팅물질등이 토양으로 유입될 수 있다. 따라서 이러한 문제점을 보완한 완효성 비료의 연구개발이 필요하다. Table 1-2 에는 피복비료 관련 최근특허를 정리하였다. [8, 9]

현재 국내의 완효성 비료 생산업체는 (주)조비, 비왕산업, 경기화학 및 풍농 등이며, 이중 (주)조비는 자체 기술로 생산, 기타 회사는 일본에서 피복비료를 수입하여 배합, 공급하고 있다. 남해화학은 KIST와 공동으로 아크릴 피복요소 및 로진 피복요소를 개발하였으나, 상업화는 아직 실현되지 않고 있다. 완효성 비료는 개발에서 상업생산까지 많은 시간과 기술 축적이 필요하다. (주)조비의 경우 1985년에 개발 완료후 상업생산까지 6년의 기간이 소요되었다. 현재 국내에서 생산되는 완효성 비료는 용출율이 낮고, 완효성이 떨어지며, 가격이 비싸 광범한 보급이 이루어지지 않고 있으나 (1995년 : 생산 4,500톤, 공급 3,890톤), 완효성 비료가 가지고 있는 여러 가지 장점으로 미루어 볼 때 이는 향후 농업이 가야할 주된 방향임이 분명하므로 지속적인 연구 개발을 통하여 반드시 실용화하여야 할 것이다.

Table. 1-1 외국의 피복비료 개발 사례

| 종 류 | 회 사 명 | 년 대 | 내 용 | |
|----------------------------|----------------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| 유 황 피 복 비 료 | TVA (USA) | 1961 | 被服尿素 벤치 스케일 | |
| | | 1968 | 被服尿素 파이롯 프랜트 시작 | |
| | | 1978 | 被服尿素 데몬스트레이션 프랜트 | |
| | Lesco Inc. (USA) | 1978 | 被服尿素 被服化成 "LESCO " 생선 ^㉔ | |
| | ICI (UK) | 1972 | 被服尿素 被服化成 "Gold N " 판매 ^㉔ | |
| | CIL (Canada) | 1975 | 被服尿素 ICI 인수개발 | |
| | 三井東販 (Japan) | 1975 | 被服尿素 登録 | |
| O.M.SCOTT (USA) | 1981 | 被服尿素 파이롯 프랜트 | | |
| | 1983 | 被服尿素 被服化成 본격생산 | | |
| 수 지 피 복 비 료 | 일 검 화 성 수 지 | ADM (USA) | 1964 | 被服化成 시작 |
| | | SCC (USA) | 1967 | 被服化成 "Cosmocote " 생선 ^㉔ |
| | | 소화전공 (Japan) | 1970 | 被服化成 "CSR " ㉔ |
| | | 소화화성 (Japan) | 1984 | 被服化成 登録 |
| | | | 1988 | 被服化成 登録 "쇼와코트 " ㉔ |
| | | Central 초지 (Japan) | 1979 | 被服化成 登録 |
| | | | 1988 | 被服尿素 被服化成 登録 "사리코트 " ㉔ |
| | SAG (Germany) | 1982 | 被服化成 "PLANTACOTE " ㉔ | |
| | 일 가 소 성 수 지 | 旭 화성 (Japan) | 1976 | 被服化成 登録 "LONG " ㉔ |
| | | 화성공업 (Japan) | 1980 | 被服尿素 登録 "LP 코트 " ㉔ |
| | | 일산화학 (Japan) | 1984 | 被服化成 登録 |
| | | 주우화학 (Japan) | 1989 | 被服尿素 登録 |
| | | 협화발효 (Japan) | 1989 | 被服化成 登録 |

Table. 1-2 피복비료 관련 최근 특허

| 특허번호(국명) | 특허출원자 | 년도 | 피복물질 |
|-----------------|--------------------|------|--------------------------------|
| 5,549,728(US) | Wozniak et al. | 1996 | Microbial lysate |
| 5,563,238(US) | Patrick V. et al. | 1996 | Polyethylene oxide |
| 5,560,768(US) | Gordonov et al. | 1996 | Organic sulfur compound |
| 5,538,531(US) | Hudson Alice P. | 1996 | Polyisocyanate |
| 5,454,851(US) | Zlotnikov et al. | 1995 | Waterproofing sulfurated coat |
| 5,413,856(US) | Vijay Swarup | 1995 | Blend of EPDM and Asphalt |
| 5,429,654(US) | Vijay Swarup | 1995 | Sulfonated EPDM polymer |
| 5,380,813(US) | Seppala Jukka | 1995 | Lactic acid based polyurethane |
| 5,405,426(US) | Timmons et al. | 1995 | crystalline sulfur allotrope |
| 3-121945(JP) | 岡本 光平 외 | 1991 | Polyurethane |
| 4,824,783(US) | Hendrickson et al. | 1990 | Thiophosphoryl compounds |
| 356,755(Europe) | Sommer et al. | 1990 | Polyacrylamide |
| 4,932,991(US) | Creoshaw and Radel | 1990 | Diaminophospyl compound |
| 4,954,154(US) | Harvey M. Goertz | 1990 | Methylene urea polymer |
| 4,670,038(US) | Medina et al. | 1989 | Thiopyrimidine |

제 2절. 연구개발의 목적과 범위

본 연구는 농업의 경쟁력 증가와 비료 시비 감소로 인한 환경오염 감소를 위해 완효성 비료를 개발하는 것을 목적으로 하였다. 비료의 완효성을 실현하는 방법이 다양함을 감안하여, 1차년도에는 가능한 모든 완효성 비료를 연구의 대상으로 삼았으며, 그중 가능성이 큰 것을 중심으로 단계적으로 연구의 대상을 축소, 심화하였다.

1차년도에는 주관기관인 포항공대는 완효성 유리비료, 생분해성 천연물질을 이용한 완효성 피복비료 및 완효성 고분자 피복비료를 연구하였으며, 제 1 협동기관인 영남대는 폐지-유황 composite에 의한 완효성 비료 개발을, 제 2 협동기관인 영남농업시험장은 완효성 비료의 시용기술 개발 등으로 연구범위를 나누어 연구활동을 하였다.

2차년도에는 용출특성이 만족스럽지 않은 유리비료를 연구의 범위에서 제외하였다. 원래의 연구계획은 2차년도에는 피복공정에 대한 연구를 수행할 예정이었으나, IMF 사태로 인한 연구비의 감소로 피복기의 구매가 불가능하여 고분자 피복재료의 국산화 연구 및 천연물질에 대한 생분해 연구를 주로 수행하였고, 수작업으로 시작품을 제조하여 시작품의 특성을 평가하였다. 영남대는 bench top scale로 폐지-유황 composite 비료 시제품을 제조하여 시작품의 특성을 조사하였다. 영남농업시험장은 시제품과 시판 완효성 비료의 용출특성과 시비효과를 검증하는 연구를 수행하였다.

3차년도에는 자체 제작한 소형 드럼식 피복기를 이용하여 완효성 비료의 시제품을 제조하고 완효성 검증연구를 하였으며, 이와 병행하여 (주) 조비에서 보유하고 있는 유동층 피복기로 고분자 피복비료 시제품도 제조, 검증하였다. 영남대에서는 bench top scale의 제조법을 보완, 수정하였으며, pilot scale의 제품 제조를 위한 기초자료를 확보하였다. 또한 시제품을 이용하여 작물의 양분이용률, 토양의 이화학성에 미치는 영향 등을 조사하고 사용기술을 검토하였다. 영남농업시험장에서는 시제품의 시비방법별 특

성 및 효과를 검증하였으며, 현재까지 제조된 시제품의 현황 및 개선점을 구명하였다.

제 2 장. 완료성 피복비료 개발 (주관과제)

제 1 절. 완료성 피복비료

1. 주요 피복비료의 개발역사

속효성비료를 피복하여 용출을 조절함으로써 시비 횟수를 감소시키려는 연구는 1950년대 부터 시작되었다. 현재 상용화된 피복비료는 황피복비료 (sulfur-coated urea, SCU)와 수지피복비료(polymer-coated urea)로 크게 나눌 수 있다.

황피복비료는 미국의 TVA(Tennessee Valley Authority)에 의해 1961년에 개발되었다. [10] 경제성과 효율성을 고려하여 황이 코팅재료로 선정되었으며 회전식 드럼(rotary drum)을 이용하여 1ton/hr의 규모로 생산을 시작하였다. [11] 한편, 유동층 반응기에서 황피복비료를 제조하는 공정은 Meisen과 Mathur에 의해서 개발되었다. [12] 이들은 제약공정에서 이 기술을 성공한 후 비료제조에도 도입하였다. [13]

수지피복비료는 열경화성 수지피복비료와 열가소성 수지피복비료로 나뉜다. 최초로 상용화된 수지피복비료는 Arthur Daniels Midland Co. (ADM)에서 1968년에 개발되었다. 주요 피복제는 dicyclopentadiene와 glycolester의 공중합체인데 이 비료는 삼투압에 의해 물과 비료가 교환되어 방출되는 원리를 가지고 있다. [8] Sierra Chemical Co.에서는 현재 이 비료를 Osmocote라는 상품명으로 제조하여 시판하고 있으며 Sierrablen과 Agriform이라는 피복비료도 함께 시판하고 있다.

1973년도에는 Hecht와 그의 공동연구자들은 비수용성 합성수지와 외래 입자를 이용하여 피복비료를 개발하였다. [14] 개발된 수지는 vinylchloride와 methyl acrylate와 같은 acrylic esters의 공중합체이다. 수지층내의 외래 입자의 양은 무계비료 1% ~ 50%정도이며, 왜래 입자의 양

이 많아질수록 용출 속도가 증가한다. 외래입자의 종류로는 염(1~5%), 산 화물(1~3%), 금속(3~20%), 유기물(5~20%) 등을 들 수 있다.

정확하게 용출조절이 가능한 polyolefin계 수지피복비료에는 1976년 일본 육화성공업에서 등록 시판하고 있는 Long(Nutricote)과 1980년에 일본 Chisso에서 등록 시판하고 있는 LP코트(Meister) 등이 있다. Polyolefin계 수지피복비료는 시비후 즉시 용출을 시작하는 보통 용출그룹과 일정기간 거의 용출되지 않다가 그 후 보통 용출그룹과 같이 용출하는 시한식 용출 그룹(S형, sigmoid형)의 두 가지 로 구성되어 있다. 이 비료는 피복재료의 사용량이 일정하고, 피복재료가 비료 전체중량의 약 10%에 그치고 있다. 또한 피복막의 내부와 외부와의 수증기압 차에 의거 외부로부터 수증기를 막내에 확산시켜 비료를 용출시키기 때문에, 비료용출을 지배하는 인자는 토양중의 수증기압과 온도뿐이고, 그외 물리, 화학 혹은 생물학적 인자는 관여하지 않는 것이 특징이다.

일본 센트랄초자에서 개발한 세라코트는 대두유 지방산 함량이 약 60%인 장유성수지성분의 알키드수지를 피복재로 사용한 것으로 1988년부터 시판 되고 있다. 세라코트의 피복재인 알키드수지는 수지중에 에스테르결합을 하고 있어 토양미생물이나 화학적인 가수분해를 통해 에스테르 결합 부분이 붕괴되는 성질을 갖고 있다. 또한 세라코트는 유기용제를 사용하지 않기 때문에 수지가 자연계에서 붕괴되어 환경에 부하를 주는 유해한 유기용제의 휘산이 없다. 세라코트의 비료성분 용출은 피복층의 두께에 의해 조절되며, polyolefin계 수지피복비료(Long, LP코트)와 같은 원리로 용출되기 때문에 주로 온도에 의해서 용출속도가 결정된다. 세라코트는 비료의 원료에 따라 세라코트C, 세라코트CK, 세라코트U, 세라코트N 등의 제품들이 시판되고 있다.

Otto는 1977년에 시멘트가 코팅된 비료를 개발하였는데, 사용된 시멘트의 종류로는 portland, masonry, gypsum류 등이 사용되었다. 이 비료는 반투과성 고무막으로 캡슐을 만들 수 있다. 칼슘, 아연, 코발트, 마그네슘과

같은 미량원소는 시멘트와 함께 고분자 필름을 첨가하기 전에 섞어 넣을 수 있다. 시멘트와 고분자를 함께 사용하는 것이 고분자만을 사용하는 것보다 비용을 줄일 수 있다.[15]

2. 용출조절 시스템 (Controlled-release systems)

용출조절 기술이란 다양한 용출 물질(약물, 농약, 방항제 등)을 원하는 장소에 특정한 속도로 특정한 기간에 걸쳐 전달하도록 하는 기술이다. 용출조절 시스템을 통한 방출속도는 용출물의 고유한 성질(용해도, 휘발도 등)보다는 시스템의 구조 및 성질에 의해 더 큰 영향을 받는다. 대부분의 용출조절 시스템에서, 용출물질의 방출은 막을 통한 확산속도에 의해 조절된다.[16,17,18]

용출조절 시스템을 이용하여 방출을 조절하면 다음과 같은 효과를 얻을 수 있다.

- ① 적용된 환경에서 용출물질의 농도를 적절히 유지시키므로 효율을 증대시킨다.
- ② 용출물의 과다한 용출을 막아 안정성을 향상시킨다.
- ③ 용출물의 적용횟수를 줄여 편리성을 증대시킨다.

다음의 Fig. 2-1과 같이 용출조절 시스템은 용출물의 방출속도를 장기간에 걸쳐 무효수준(ineffective level)과 위험수준(toxic level) 사이로 조절하여 원하는 효과를 지속시키며 부작용의 위험을 제거해 준다. 그러나 일반적인 용출 시스템의 경우 초기에 과다한 용출로 인해 위험수준 이상으로 용출되거나 유효수준을 유지하기 위해 여러번 사용해야 하는 단점을 갖고 있다.

1960년대 후반 이후 개발되어 상용화된 용출조절 시스템은 대부분이 고분자 막을 이용한 시스템에 기초하고 있다. 용출조절막이나 고분자 매트릭스(polymer matrix)의 형태로 물의 확산과 용출물질의 방출을 조절할 수 있으며 이와 같은 용출조절 시스템은 크게 5가지 정도로 아래와 같이 분류

한다. [19, 20]

- ① Reservoir system
- ② Matrix system
- ③ Erosion or chemical reaction-controlled system
- ④ Swelling-controlled system
- ⑤ Osmotic pumping system

가. Reservoir system

Reservoir system은 용출조절 시스템에서 가장 대표적인 것으로 용출물을 포함하는 핵(core)과 이를 둘러싸는 용출속도 조절막으로 이루어져 있다. 용출속도 조절막은 비다공성 막(nonporous membrane)이나 다공성 막(porous membrane)으로 이루어져 있으며 용출물은 확산 메커니즘에 의해 방출된다.

Fig.2-2는 구형 또는 원기둥형태의 reservoir system의 단면을 개략적으로 나타낸 그림이다. Reservoir system에 주로 이용되는 재료로는 silicone rubber, ethylene-vinyl acetate copolymers, polyurethane, polyethylene 등을 들 수 있다. 이와 같은 시스템을 만드는 가장 간단한 방법은 우선 적당한 크기의 튜브형태의 막을 준비한 후 내용물을 채운 다음 다른 쪽 끝을 막아 봉하는 것이다. 최근에는 Coacervation, spray encapsulation, nanoencapsulation 등의 기술을 통해 마이크로캡슐 및 나노캡슐을 제조하여 약물 방출에 응용하고 있다. [21]

나. 매트릭스 시스템(Matrix system or monolithic system)

매트릭스 시스템은 monolithic system이라고도 불리우며 확산에 의해 방출을 조절하는 기술에서 중요한 부분을 차지하고 있다. 이 시스템은 Fig.2-3과 같이 방출물이 고분자 매트릭스내에 녹아있거나 고르게 분산된 후 이를 통하여 확산에 의해 방출된다. 매트릭스시스템에서는 확산유체

(주로 물)의 역할이 가장 중요하다. 유체가 매트릭스를 팽윤(swelling)시킨다면 팽윤되지 않은 매트릭스보다 빠르게 용출물을 방출할 수 있다. [20, 22]

다. 반응조절형 방출시스템

(Erosion or chemical reaction controlled system)

반응조절형 방출시스템에서 고분자재료는 수동적인 전달매체의 역할 뿐만 아니라 직접적으로 방출에 관여한다. 이 시스템에서 방출물질은 고분자 내에 물리적으로 고정되어 있다가 Fig. 2-4와 같이 고분자 재료의 파괴 및 분해에 의해 방출된다. 이 시스템은 저장형(reservoir)나 매트릭스 형태가 모두 가능하나 매트릭스 형태가 더욱 일반적이다. 이상적인 시스템인 경우 고분자 전달체(polymeric carrier)는 표면부식(surface erosion)을 하며 방출물의 방출속도는 부식되는 속도에 비례한다. 부식속도가 상수이거나 매트릭스의 형태가 slab 형태를 가지면 이 시스템은 0차 방출속도를 갖게 된다. 그러나 실제의 경우 일정한 방향과 속도로 표면 부식이 일어나는 일은 거의 없으며 부분적으로 부식이 일어나거나 덩어리로 부식을 하는 경우(bulk erosion)가 대부분이다.

반응조절형 방출시스템에 이용되는 고분자 재료로는 poly-vinyl pyrrolidone, partially esterified copolymers of methyl vinyl ether, maleic anhydride, lactic acid와 glycolic acid의 공중합체 등이 있다. Poly[bis 9p-carboxy-phenoxy propane anhydride] 및 poly[terephthalic acid anhydride]와 같은 polyanhydrides류는 표면부식을 하는 것으로 알려져 있다. [22, 23]

반응조절형 방출시스템에서는 방출물질이 고분자 주쇄(polymer backbone)에 화학적으로 결합되어 있다가 가수분해나 효소의 분해 작용에 의해 끊어질 경우에 방출이 일어난다. [19, 24]

라. Swelling-controlled release system

Swelling-controlled release system은 방출될 물질이 녹거나 분산되어 있는 고분자 매트릭스 형태로 제조된다. 이 매트릭스는 유체환경내에서 유체를 흡수한 후 팽윤된다. Fig. 2-5에 이상적인 swelling-controlled release system을 나타내었다. 이 시스템에 적합한 재료로는 poly(hydroxy methyl methacrylate), acrylamide, poly(ethylene glycols)등 hydrogel류의 고분자가 적합한 것으로 알려져 있다.[25]

마. Osmotic pumping system

Osmotic pumping system도 역시 용출속도 조절막을 통한 확산에 의해 작용한다. 이 시스템은 용출물을 포함하는 핵과 이를 둘러싸는 막으로 구성되어 있으며 삼투구배(osmotic gradient)에 의해 핵내로 물이 침투되며 이로 인해 정수압(hydrostatic pressure)이 발생된다. 정수압에 의해 용출물을 포함한 용액이 system 밖으로 용출된다. Fig.2-6은 osmotic pumping system에 대한 개략도이다.

이 시스템은 단순한 방출 시스템 외에도 magnetic or ultrasound modulation, viable-cell immobilization, microspheres, nanoparticles, liposomes, targeted delivery, prodrug의 분야에 응용되고 있다.

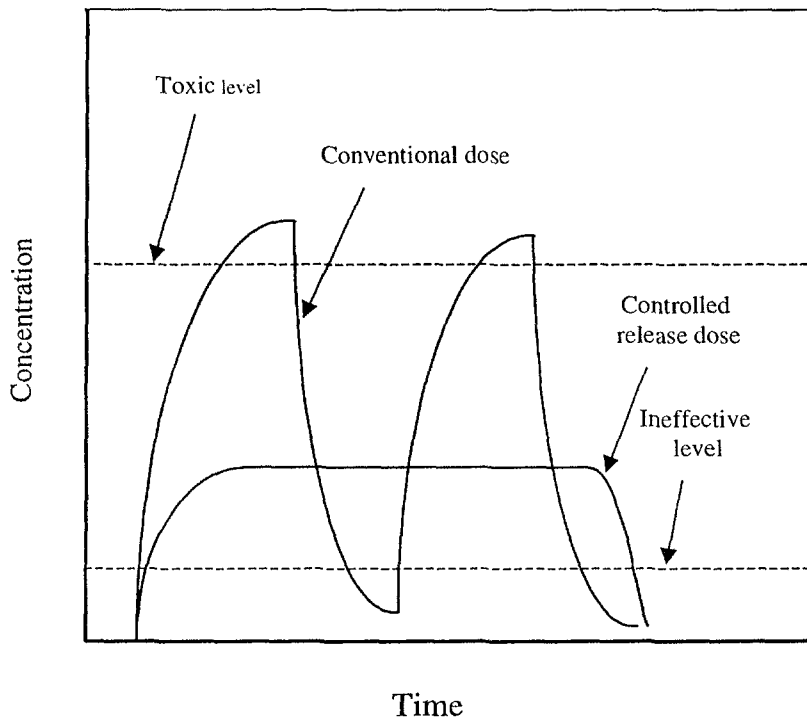


Fig. 2-1 Concentration profiles for conventional and controlled-release formulations

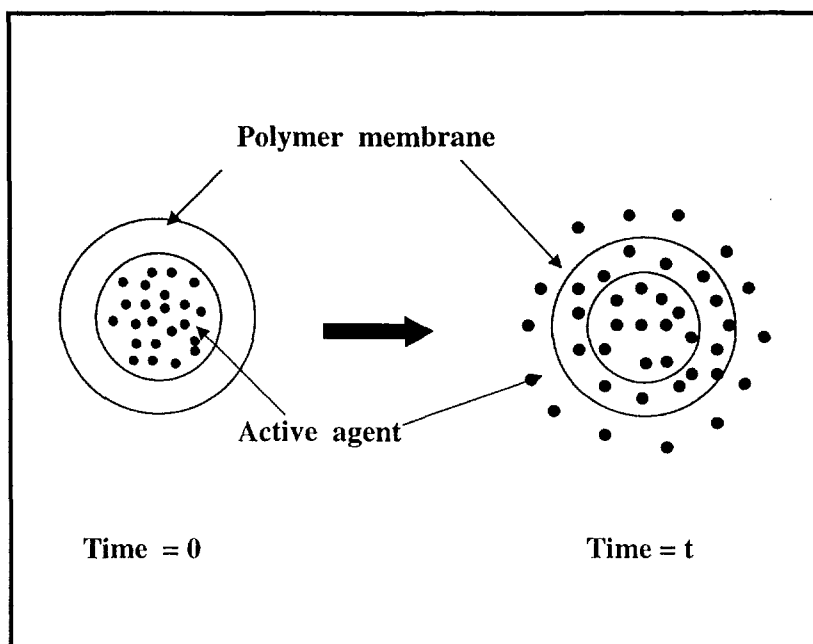


Fig. 2-2 Schematic diagram of the spherical or cylindrical reservoir type diffusion-controlled release system [21]

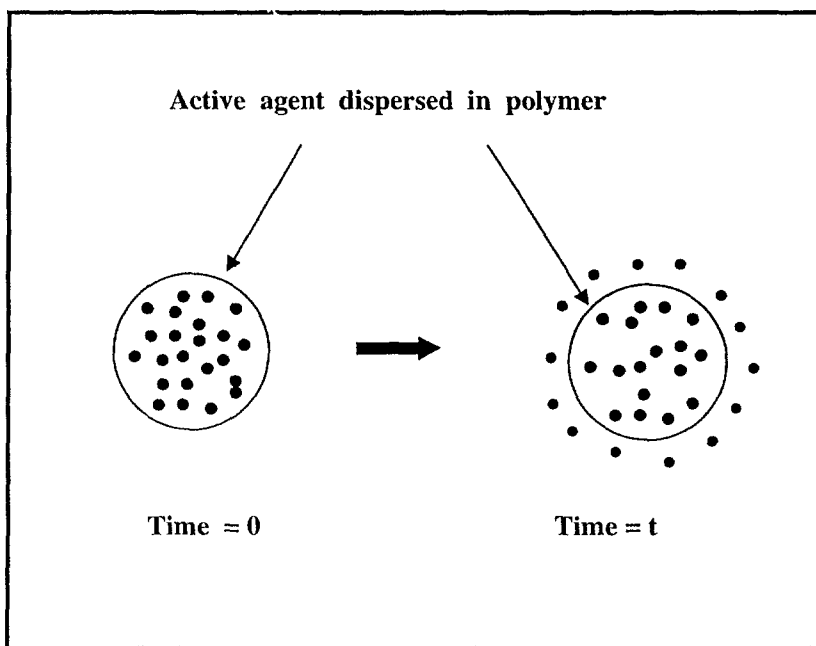


Fig. 2-3 Schematic of a typical monolithic type diffusion-controlled release system[20]

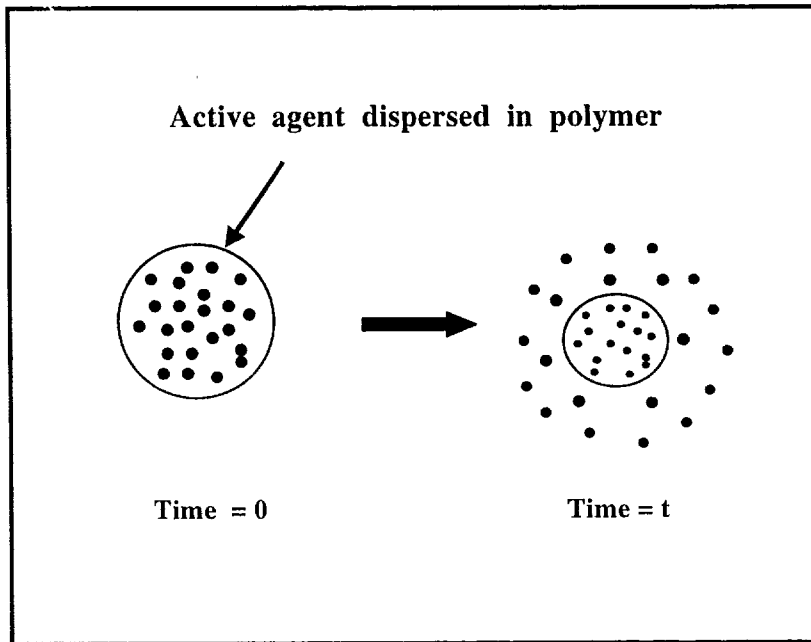


Fig. 2-4 Schematic of an ideal erosion-controlled release system[20]

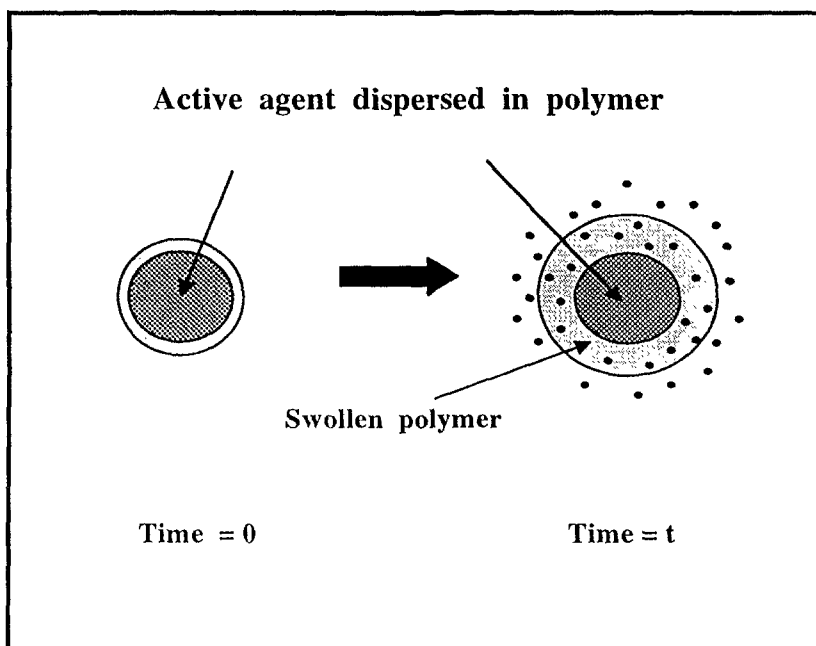


Fig. 2-5 Schematic of an idealized swelling-controlled release system[20]

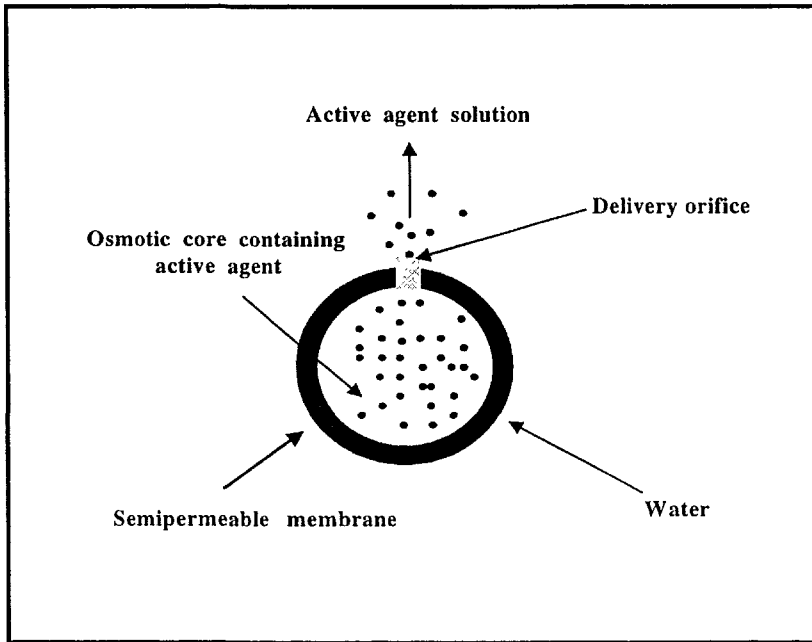


Fig. 2-6 Schematic of a simple osmotic pump[26]

제 2 절 이론적 배경

1. 막을 통한 정상상태 확산 (steady-state diffusion)

막을 이용한 용출조절은 막을 통한 확산을 조절하여 이루어진다. 막을 통한 물질의 확산 이동 현상은 Fick's first law로 알려진 다음 식으로 정의된다.

$$J = -D \frac{dc_m}{dx} \quad (2-1)$$

여기서 J 는 용출물질의 flux, D 는 막내에서 용출물질의 확산도(diffusivity), dc_m/dx 는 막내에서 용출물질의 농도 구배(concentration gradient)이다.

막내의 농도는 직접 측정이 불가능하므로 위의 식 (2-1)를 용액과 막 사이의 분리계수(partial coefficient)를 포함하는 Fick' first law의 다른 형태로 전환한다. 막의 각 면에 대하여 하나의 분리계수가 존재한다고 가정하면 식 (2-1)는 식 (2-2)이 된다.

$$J = -DK \frac{dc}{dx} \quad (2-2)$$

여기서 K 는 막내에서의 농도와 용액내 농도의 비이며 dc/dx 는 막의 양면에서의 농도 구배이다.

분리계수는 막내와 용액 내의 용출물질이 농도가 다른 정도를 나타내고 있다. 대부분의 경우 막내의 확산계수는 상수로 가정할 수 있으며 식 (2-2)을 적분하여 정상상태 플럭스 J 를 구한다.

$$J = DK \frac{\Delta c}{l} = P \frac{\Delta c}{l} \quad (2-3)$$

여기서 l 은 막의 두께이며 Δc 는 source solution과 sink solution의 농도차가 된다. P 는 활성물질의 막내에서의 투과도(permeability)이며 $P=DK$ 로 정의된다. 따라서 용출조절 시스템으로 부터 용출물질이 방출되거나 이동하는 속도는 시스템의 기하학적 구조와 함께 확산계수(diffusivity)와 용해도(solubility)에 의해 결정된다. Reservoir system의 경우 순수한 용출물 또는 포화된 상태의 용출물을 포함하고 있으므로 식 (2-2)의 모든 항은 상수가 된다. 매트릭스 시스템의 경우 확산 거리 l 은 일반적으로 시간이 지남에 따라 증가하므로 방출속도는 시간에 따라 감소한다.

막을 통과하는 시스템의 농도 종단면(profile)은 다음의 Fig. 2-7과 같이 나타날 수 있다. Fig. 2-7(a) 분리계수가 1보다 작은 경우이며 Fig. 2-7(b)는 분리계수가 1이상의 값을 가진다.

막투과 시스템에서 확산과 물질 선택도에 영향을 주는 두가지 중요한 물성은 확산계수와 용해도이다. 확산계수는 용출에 관한 운동론적 물성(kinetic property)이며 용해도는 평형론적 물성(equilibrium property)을 설명하는 인자이다.

확산계수에 가장 큰 영향을 주는 인자로는 용출물질의 분자크기 및 모양, 막을 이루는 물질의 유연성 및 결정의 치밀성을 들 수 있다. Fig. 2-8에서와 같이 일반적으로 용질의 분자량이 증가할수록 확산계수는 감소하는 것으로 알려져 있다.[27] 더불어 막을 이루는 물질의 유연성은 온도, 사슬간의 가교(cross-linking) 정도에 의해 결정된다. 고분자는 유리상(grassy) 또는 고무상(rubbery)의 상태 여부에 따라 유연성이 달라지며 온도에 따라 한 상태에서 다른 상태로 전이할 수 있다. 고무상에서는 고분자 주쇄의 일부가 쉽게 움직일 수 있어 고분자 사슬의 유연성을 증가시키며 이 때는 큰 확산계수를 가진다.[27,28]

결정성 고분자는 작은 미세결정을 가지는데 이는 고분자 사슬이 치밀하게 채워진 영역으로서 확산계수를 줄이는 역할을 한다. 미세결정내에서 확

산계수는 극히 낮은 것으로 알려져 있으며 반결정성 고분자 (semicrystalline polymer)의 경우 확산은 미세결정과 미세결정사이의 비 결정영역(amorphous)을 통해 일어난다.[29]

고분자 내에서 용출물질의 용해도는 극성, 수소결합, 입체구조효과 등 용질과 고분자 사이의 복잡한 상호작용에 영향을 받는다.[30,31]

2. 용출 속도론 (kinetics)

방출조절 시스템에서의 용출물질의 방출은 다양한 패턴을 가진다. 그러나 막을 통한 확산에 의존하는 대부분의 시스템에서 용출속도식은 보통 다음의 세가지 유형으로 분류할 수 있다.

- ① zero-order kinetics
- ② $t^{-1/2}$ kinetics
- ③ first-order kinetics

Zero-order kinetics를 가지는 system의 경우 방출속도는 활성물질이 막 외로 모두 이동할 때까지 일정하게 된다. Reservoir system의 경우 막내 농도가 포화농도를 벗어나기까지 상당기간 zero-order kinetics를 가진다고 할 수 있다. 방출속도가 시간의 제곱근에 비례하여 감소하는 경우 $t^{-1/2}$ kinetics를 갖는다고 표현한다. First-order kinetics는 시스템내에서 방출속도가 시스템내에 남아있는 용출물의 양에 비례할 때 일어난다. First-order kinetics는 일반적으로 방출조절 시스템외에 재래적인 방출시스템인 noncontrolled-release system에서 주로 관찰된다. 이때의 방출속도는 시간에 대해 지수적으로(exponentially) 감소된다. 각각의 시스템의 이론적인 속도 종단면은 Fig. 2-9와 같다.

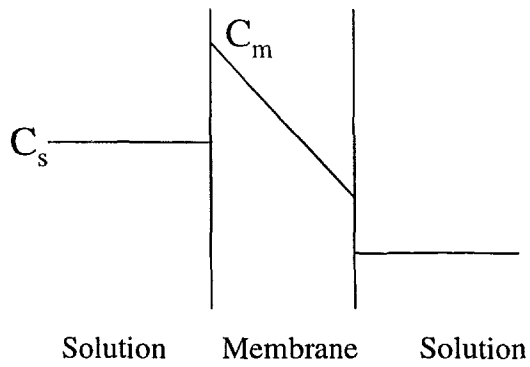
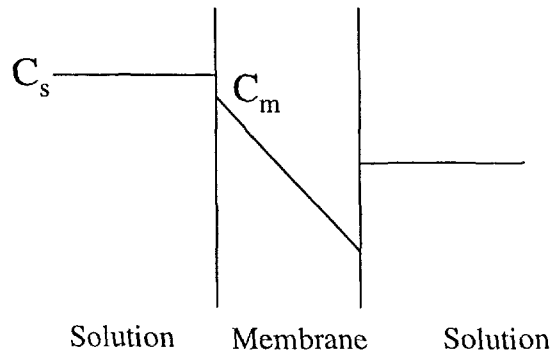


Fig. 2-7 Concentration profile of active ingredient across membrane for two cases : (a) $K < 1$ and (b) $K > 1$

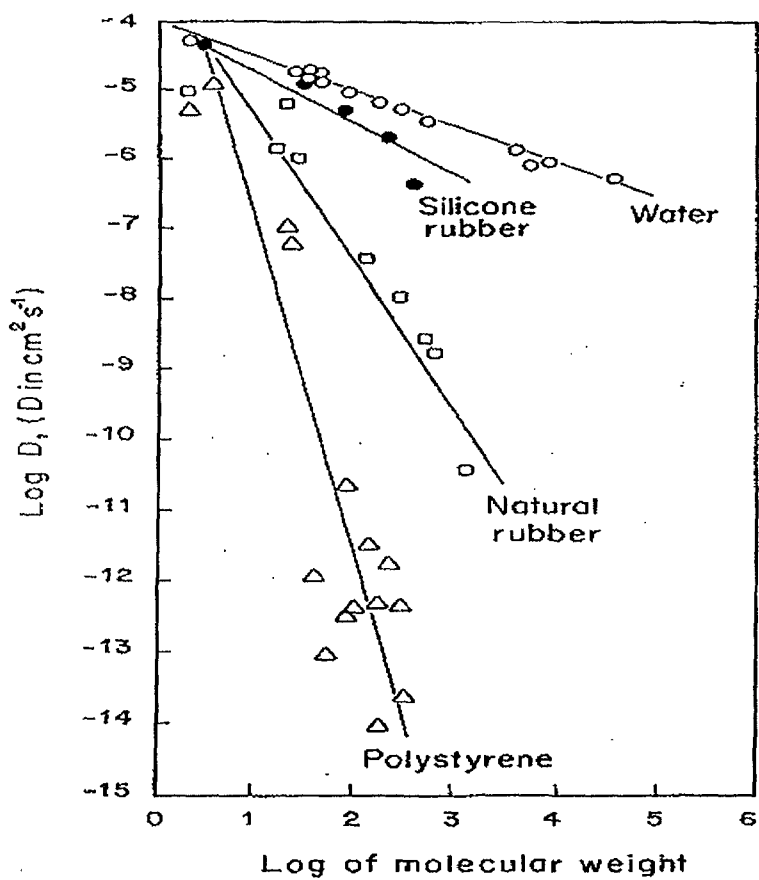


Fig. 2-8 Diffusivity of various solutes in water, silicone rubber, natural rubber, and polystyrene as a function of the molecular weight of the solute[27]

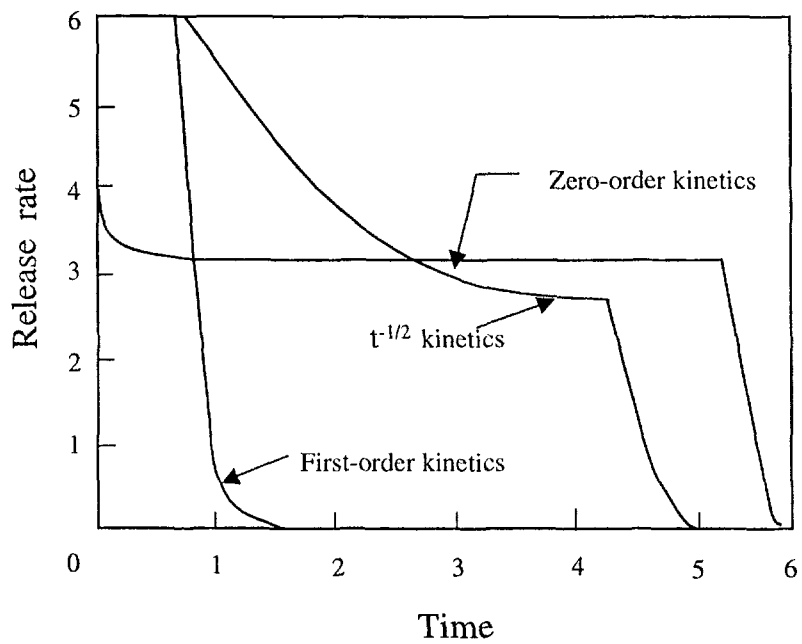


Fig. 2-9 Comparison of release kinetics from conventional (first-order) and controlled release formulation

가. Reservoir system의 용출속도

Reservoir system에서 용출물질은 속도조절막을 통한 확산에 의해 방출된다. 이 시스템은 코팅정제(coated tablets), 구슬(beads), 입자형(particles), 마이크로캡슐 등과 같은 몇 가지 일반적인 형태를 띠게 된다.

Reservoir system은 오랜 기간에 걸쳐 일정한 방출속도를 가지는 장점이 있으며 원하는 방출속도는 주로 적절한 용출속도 조절막을 선택하여 얻는다. Reservoir system을 통한 방출속도는 막의 두께, 면적, 투과도에 의해 결정되며 다른 방출 조절 시스템에 비해 초기에 많은 양의 용출 물질을 수용하므로 제조에 드는 비용을 줄일 수 있다. 그러나 reservoir system의 가장 큰 단점은 속도 조절막이 찢어지거나 균열이 생기면 한꺼번에 많은 양이 용출될 수 있다는 것이다.

다음의 식 (2-4), (2-5), (2-6)은 Fick's first law로부터 reservoir system에 대한 용출속도를 구한 것이다. 이 식에 의하면 용출속도는 같은 막 재질에 대해 기하학적 구조에 의해서만 달라짐을 알 수 있다.

$$Flat\ sheet : \frac{dM_t}{dt} = ADK \frac{\Delta c}{l} \quad (2-4)$$

$$Cylinder : \frac{dM_t}{dt} = 2\pi LDK \frac{\Delta c}{\ln(r_o/r_i)} \quad (2-5)$$

$$Sphere : \frac{dM_t}{dt} = 4\pi DK \Delta c \frac{r_o r_i}{r_o - r_i} \quad (2-6)$$

여기서, M_t = mass of agent released up to time t

dM_t/dt = release rate at time t

A = surface area

L = length of the cylinder

l = thickness of the flat sheet

r_o = outside radius

r_i = inside radius

방출시 확산계수와 농도구배가 일정하게 유지된다면 방출속도도 일정하게 유지된다. Reservoir system은 모두 용출물로 채워져 있거나 용출물이 포화된 상태로 용출을 시작하여 상당기간 일정농도를 유지하므로 이때까지의 방출속도는 일정하게 유지된다. 그리고 핵(core)내의 용출물의 농도가 포화상태 이하가 되면서 방출되는 용출물의 농도가 감소하여 용출속도도 감소하는 first-order release kinetics가 관찰된다. 농도구배가 일정하지 않은 first-order release kinetics는 아래의 식으로 표현된다.

$$\frac{dM_t}{dt} = \frac{c_s ADK}{l} \exp\left(-\frac{ADKt}{Vl}\right) \quad (2-7)$$

여기서, C_s = the saturation concentration of the active ingredient in the reservoir

t = time

V = the volume of the reservoir

Reservoir system으로부터 초기에 방출되는 속도를 관찰하면 일반적으로 정상상태에서의 방출속도와는 다른 양상을 보이는 데 막내에서 용출물질의 농도 profile이 정상상태를 보일 때까지 정상상태 속도보다 느린 time lag 현상과 반대로 정상상태 속도보다 빠른 burst effect를 가진다. Fig. 2-10은 time lag과 burst effect를 나타내는 reservoir system에서의 시간당 용출량을 도식적으로 나타낸 것이다. Time lag과 burst effect 모두 막내에서 용출물의 확산계수 및 막의 두께에 의존한다. 식 (2-8)는

flat-sheet reservoir system에서 time lag과 burst effect에 대한 것이다.

$$\text{Time lag : } M_t = \frac{Dc_m}{l} \left(t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad (2-8)$$

$$\text{Burst effect : } M_t = \frac{Dc_m}{l} \left(t + \frac{l^2}{3D} \right) \quad (2-9)$$

여기서, M_t = the quantity of active ingredient released

c_m = the concentration of active ingredient in the membrane at the surface in contact with the reservoir

Time lag과 burst effect에 관한 표현식은 원기둥 형태 및 구형에 대해서도 유도할 수 있다. Time lag과 burst effect는 확산계수를 포함하는 식이므로 이를 측정하여 확산계수를 구한다. 실제 경우에는 시스템이 오랜 기간 동안 포화된 상태의 용출물질을 저장하여 막내의 농도가 포화상태에 도달한 후 방출하므로 burst effect가 더욱 일반적이다. 초기 burst effect 동안에 일어나는 방출은 막내에서 용출물의 농도가 감소함에 따라 first order의 형태를 갖는다.

정상상태는 time lag이나 burst effect의 약 3배에 해당하는 시간이 지나면 도달한다. 따라서 time lag이나 burst effect를 측정하기 위해서는 확산계수나 막의 두께에 따라 정상상태에 도달하는 시간을 대략 예측하는 것이 중요하다. 예를 들면 확산계수가 크거나 ($> 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$) 막이 얇은 경우 ($< 50 \mu\text{m}$)에는 수 분 내에 정상상태에 도달하는 반면 확산계수가 작고 ($< 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$) 막이 두꺼우면 ($> 100 \mu\text{m}$) 몇 시간 혹은 며칠 내에 정상상태에 도달하게 된다.

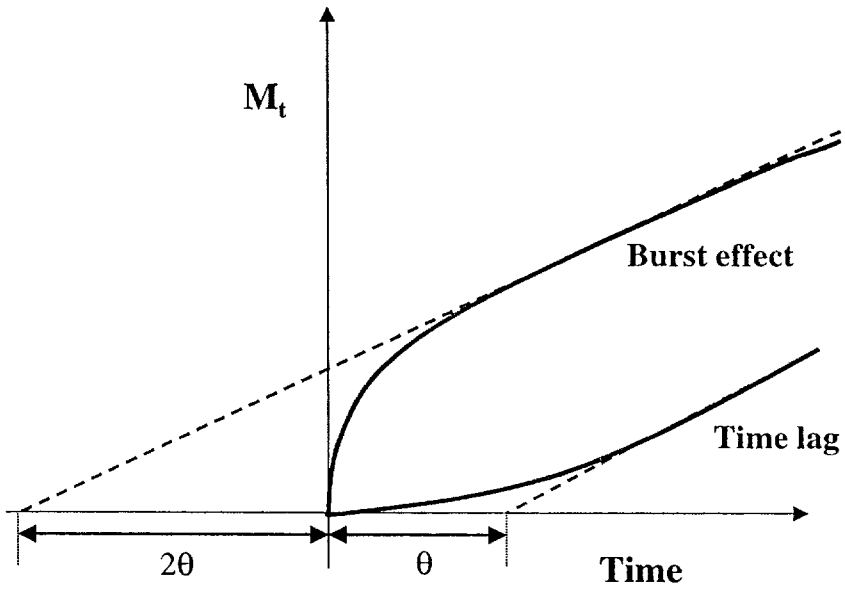


Fig. 2-10 Release pattern of burst effect and time lag[32]

3. 확산 계수(diffusion coefficient)의 측정

확산 계수 측정을 위해서 Fig.2-11과 같은 모델을 설정한다. 막은 초기 농도 값이 각각 c_1 과 c_2 인 chamber1과 chamber2 사이에 위치하며 chamber 내의 용액은 완전 교반된다고 가정하여 용액내 농도구배는 무시한다. 막을 통과하는 물질의 확산계수는 lag time법을 이용하거나 정상상태법을 이용하여 구한다.

두 개의 chamber와 막내에서의 bulk fluid간의 물질전달저항(mass transfer resistance)이 없다고 가정하면 막내에서 순간적인 확산 과정은 다음의 편미분 방정식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2-10)$$

여기서, c = the concentration in the membrane

D = the diffusion coefficient

t = time

x = distance

경계조건은 다음과 같다.

$$c = c_1 \quad \text{at } x = 0 \quad (2-11)$$

$$c = c_2 \quad \text{at } x = l$$

확산이 진행되면 용질은 $c = c_1$ 인 chamber로부터 $c = c_2$ 인 chamber로 이동한다. 따라서 두 chamber내의 용액의 농도는 편미분 방정식에서처럼 정확하게 상수가 되지는 않는다. 하지만 농도 변화를 무시할 정도의 짧은 시

간과 충분히 큰 chamber의 경우 이와 같은 효과를 무시할 수 있다. 확산 초기에 막내에서는 확산될 물질이 없게 되면 이때 초기값은 아래와 같다.

$$c = 0 \quad 0 \leq x \leq l \quad \text{at } t = 0 \quad (2-12)$$

경계조건 (2-11)와 초기값 (2-12)로부터 식 (2-10)의 해를 구한다. [33]

$$c = c_1 + (c_2 - c_1) \frac{x}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_2 \cos n\pi - c_1}{n} \sin \frac{n\pi x}{l} \exp \frac{-Dn^2 \pi^2 t}{l^2} \quad (2-13)$$

하나의 chamber에 대해 초기농도를 0으로 놓으면($c_2 = 0$) 식 (2-14)를 얻을 수 있다.

$$c = c_1 \frac{l-x}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-c_1}{n} \sin \frac{n\pi x}{l} \exp \frac{-Dn^2 \pi^2 t}{l^2} \quad (2-14)$$

이때 초기농도를 0으로 가정한 chamber쪽의 농도를 측정하는 것이 편리하다. 식 (2-14)를 미분하여 chamber로 이동한 플럭스를 구한다.

$$F|_{x=l} = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=l} = \frac{Dc_1}{l} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \frac{-Dn^2 \pi^2 t}{l^2} \right] \quad (2-15)$$

식 (2-15)을 $t=0$ 에서 $t=t_s$ 에 대해 적분한 후 막의 단면적 A 를 곱하여, 농도를 측정하는 동안 막을 통해 이동한 용질의 총량인 $Q|_{t_s}$ 를 결정한다.

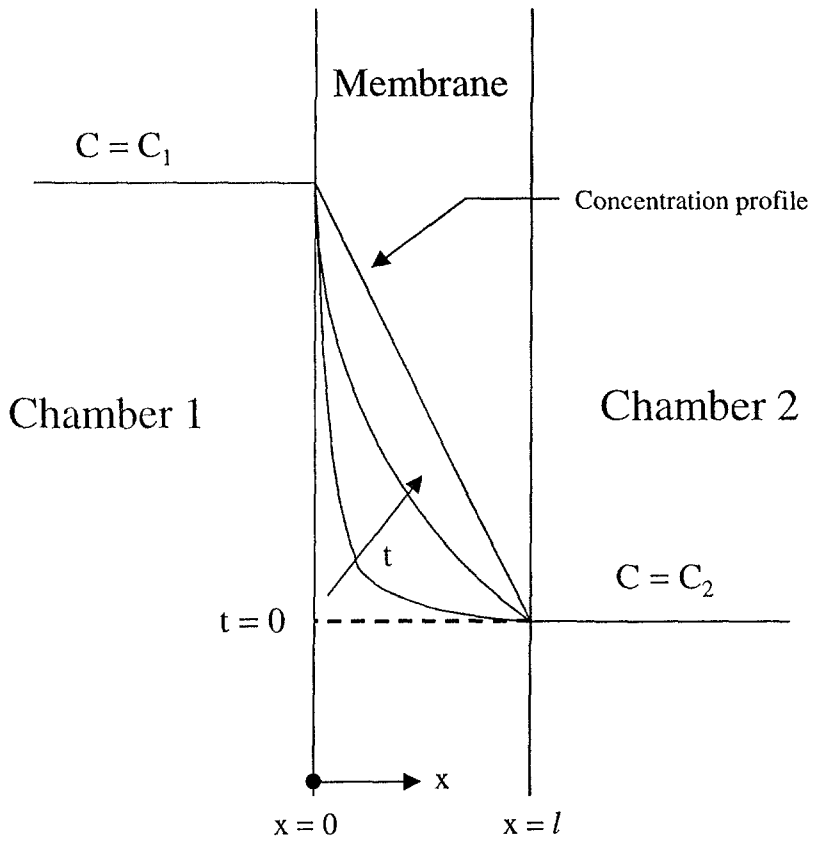


Fig. 2-11 Concentration gradient in a membrane

이 값은 물론 $c_2=0$ chamber에서 측정된 농도와 chamber부피의 곱이다. 이것을 다음의 식 (2-16)과 같이 나타낼 수 있다.

$$Q|_{t_s} = \frac{ADc_1t_s}{l} + \frac{2lA}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_1(-1)^n}{n^2} \times (1 - \exp \frac{-Dn^2\pi^2t_s}{l^2})$$

$$= V \cdot c_2|_{t_s} \quad (2-16)$$

식 (2-16)은 식 (2-17)과 같이 정리한다.

$$Q|_{t_s} = ADt_s \frac{c_1}{l} - \frac{Ac_1l}{6}$$

$$- \frac{2lAc_1}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \times \exp \frac{-Dn^2\pi^2t_s}{l^2} \quad (2-17)$$

충분히 긴 시간에 대하여 위 식의 summation항을 무시할 수 있으므로 이 동한 용질의 총량은 시간에 따라 선형으로 증가하게 된다.

$$Q|_{t_s} = \frac{ADc_1}{l} (t_s - \frac{l^2}{6D}) \quad (2-18)$$

Q와 t에 대한 그래프는 직선에 근접하게 되며 이 직선과 시간축의 교점은 $t=l^2/6D$ 으로 표현된다. 이 교점이 lag time이며 lag time과 막의 두께로부터 확산계수를 계산할 수 있다.

식 (2-15)에서 급속히 수렴하는 series의 leading term만을 취하여 다음의 식 (2-19)을 얻을 수 있다. [34]

$$\ln(t^{\frac{1}{2}}F) = \ln[2c_1(\frac{D}{\pi})^{\frac{1}{2}}] - \frac{l^2}{4Dt} \quad (2-19)$$

$\ln(t^{1/2}F)$ 와 $1/t$ 에 대해 도식하면 기울기가 $-l^2/4D$ 인 직선이 얻어진다. 따라서 확산계수는 직선의 기울기로부터 구할 수 있다. $F=(1/A)(dQ/dt)$ 이므로 F 를 실험적으로 구하기 위해서는 Q 대 t 의 그래프를 미분해야 한다. 그러나 Roger의 방법이라 불리는 이 방법은 오차가 큰 방법으므로 실험적으로 적용되기에 곤란하다.

Lag time 분석법과 Roger법 외에 정상상태법(steady state method)에 의해 확산계수를 구할 수 있다. 정상상태에서 식 (2-4)은 아래의 식 (2-20)이 된다.

$$0 = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2-20)$$

경계조건 (2-11)를 식 (2-20)에 적용하면 정상상태 농도 profile을 얻을 수 있다.

$$c = c_1 + (c_2 - c_1) \frac{x}{l} \quad (2-21)$$

정상상태에서의 플럭스는 식 (2-22) 과 같다.

$$F = -D \left(\frac{dc}{dx} \right) = \frac{D(c_1 - c_2)}{l} = \frac{1}{A} \left(\frac{dQ}{dt} \right) \quad (2-22)$$

Q 와 t 에 대해 그래프를 작성하면 직선의 기울기는 정상상태에서 간단히 (dQ/dt) 가 된다. 따라서 확산계수는 아래와 같다.

$$D = \frac{l}{(c_1 - c_2)A} \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{ss} \quad (2-23)$$

정상상태법으로 D 를 구하려면 chamber간의 농도차 외에 확산면적에 해당하는 A 를 알아야 한다. 용질의 분리계수 K_p 가 1.0외의 값을 가지는 경우 막을 통한 농도 구배는 c_1-c_2 대신 $K_p(c_1-c_2)$ 가 된다.

4. 용출량의 예측

다음의 Fig.2-12은 코팅된 비료의 용출에 관한 모델이다. 코팅물질의 지름을 a , 요소구(요소 ball)의 지름을 b 라 나타낼 수 있다. Extraction phase(물)는 코팅물질을 침투한다. 초기에 핵(core)내에는 고체상태의 요소가 존재하며 핵내의 요소농도 C_c 는 고체 요소가 모두 녹을 때까지($t \leq t_s$) 포화 농도 C_{sat} 로 유지된다. 이후 요소의 농도는 포화농도 아래로 떨어지기 시작한다. 따라서 용출분석을 두 단계로 나누어 할 수 있다.

첫 번째 단계에서의 조건은 $t \leq t_s$, $C_c = C_{sat}$ 이며 두 번째 단계에서는 $t > t_s$, $C_c < C_{sat}$ 가 된다.

코팅물질내의 요소농도에 대한 기본적인 식과 조건은 다음과 같다.

$$\frac{\partial(rC)}{\partial t} = D \frac{\partial^2(rC)}{\partial r^2} \quad b < r < a \quad (2-24)$$

$$C_b = C(b, t) = C_{sat}/K_b \quad t = t_s \quad (2-25a)$$

$$C_b = C(b, t) = C_c(t)/K_b \quad t > t_s \quad (2-25b)$$

$$C_a = C(a, t) = C_e(t)/K_a \quad t > 0 \quad (2-25c)$$

식 (2-24)를 풀기 위해서 유사정상상태(pseudosteady state)를 가정하고 막의 모양과 크기는 요소가 방출되는 동안 일정하게 구형을 유지한다고 본다. 또한 코팅상태는 균일하며 extraction phase의 부피도 일정하다고 가정한다.

유사정상상태 가정하에서는 $\partial(rC)/\partial t = 0$ 가 되며 식 (2-24)의 해는

식 (2-26a)와 같이 주어진다.

$$C = \frac{aC_a - bC_b}{a-b} + \frac{1}{r} \frac{ab}{a-b} (C_b - C_a) \quad (2-26a)$$

$J = -D \partial C / \partial r$ 로 표현되는 Fick's law에 의해 물질 플럭스는 농도구배와 관계가 있음을 이용하여 물질전달 속도를 구할 수 있다. 여기서 D는 확산 계수이다.

$$J(4\pi r^2) = 4\pi D \frac{ab}{a-b} (C_b - C_a) \quad (2-26b)$$

코팅된 구를 통해 방출되는 요소의 속도는 extraction phase가 받아들이는 속도와 같으므로 두가지 속도에 대해 다음식을 얻는다.

$$\frac{dC_e}{dt} = \frac{4\pi D}{V_e} \frac{ab}{a-b} (C_b - C_a) \quad (2-27)$$

포화상태가 끝나는 시간 t_s 를 기점으로 용출속도의 패턴이 달라지므로 이를 기준으로 두 가지 기간을 설정하여 계산을 행한다.

- 1) $t \leq t_s$ 일 때 : 식 (2-27)의 변수를 분리한 후 $t=0, C_e=0$ 에서 $t=t, C_e=C_e$ 까지 적분하여 해를 구한다.

$$\ln\left(1 - \frac{K_b C_e}{K_a C_{sat}}\right) = -N_1 t \quad (2-28a)$$

$$\frac{C_e}{C_{sat}} = \frac{K_a}{K_b} [1 - \exp(-N_1 t)] \quad (2-28b)$$

$$N_1 \equiv \frac{4\pi D}{K_a V_e} \frac{ab}{a-b} \quad (2-28c)$$

식 (2-28a)의 괄호안의 두 번째 항을 정리하면 아래의 식과 같다.

$$\frac{K_b C_e}{K_a C_{sat}} = \left(\frac{K_b V_c}{K_a V_e} \right) \left(\frac{V_e C_e}{V_c C_{sat}} \right) \quad (2-29)$$

$$M_t = V_e C_e \quad (2-30)$$

$$\alpha \equiv \frac{K_b V_c}{K_a V_e} \quad (2-31a)$$

$$F \equiv \alpha \frac{M_t}{V_c C_{sat}} \quad (2-31b)$$

식 (2-28a)를 정리하면 식(2-32)이 된다.

$$\ln(1-F) = -N_1 t \quad (2-32)$$

이 식에 대해 반로그도식(semi-log plot)을 하면 직선을 보이며 실험 데이터로부터 N_1 을 결정할 수 있다. 식(2-28c)에 의해 N_1 을 구하고 K_a 값을 알면 확산계수를 구할 수 있다. 식(2-28b)를 식(2-30)에 대입하면 시간 t 에서 총방출량은 식(2-33a)로 나타낼 수 있다.

$$M_t = \frac{V_c C_{sat}}{\alpha} [1 - \exp(-N_1 t)] \quad (2-33a)$$

방출속도는 식(2-33b)와 같이 된다.

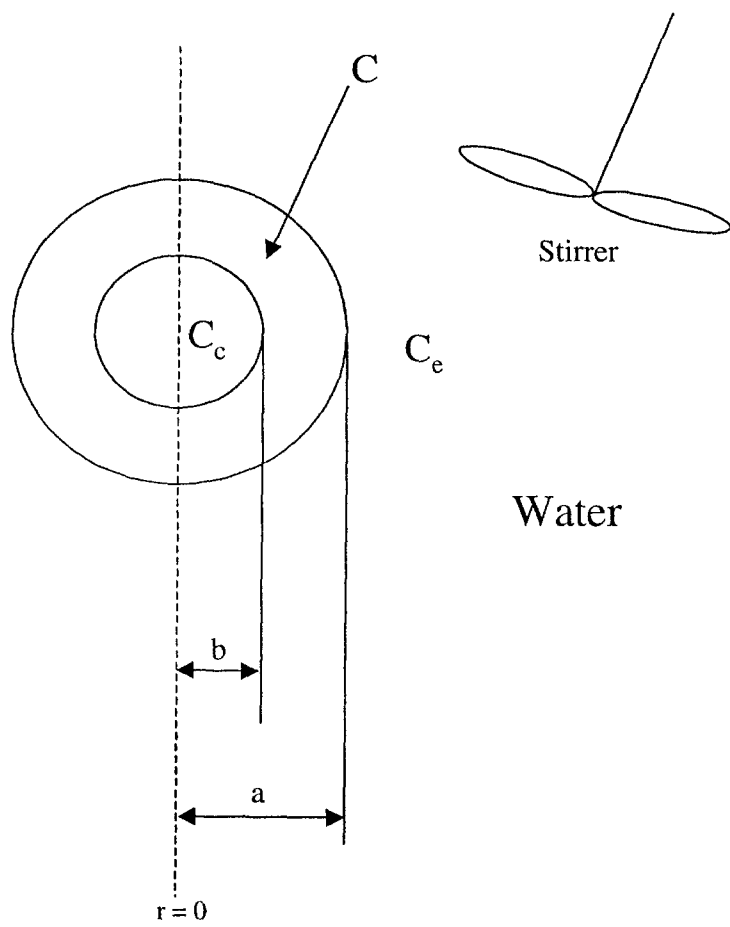


Fig. 2-12 Schematic diagram of urea release

$$\frac{dM_t}{dt} = \frac{V_c C_{sat}}{\alpha} N_1 \exp(-N_1 t) \quad (2-33b)$$

$t=t_s$ 일 때 핵내의 요소량(W_u)은 $V_c C_{sat}$ 까지 감소한다. 따라서 t_s 일 때 방출된 총 요소량 M_{t_s} 는 식(2-34)과 같다.

$$M_{t_s} = W_u - V_c C_{sat} \quad (2-34)$$

식(2-34)과 식(2-33b)를 계산하여 t_s 에 관한 아래의 식을 유도할 수 있다.

$$t_s = -\frac{1}{N_1} \ln[1 - \alpha(\beta - 1)] \quad (2-35a)$$

$$\beta \equiv \frac{W_u}{V_c C_{sat}} \quad (2-35b)$$

이상의 식을 통해 핵내의 요소 농도가 포화농도를 지나 용출속도가 감소하기 시작하는 시점까지의 시간 t_s 를 계산할 수 있다.

2) $t > t_s$ 일 때 : 핵내의 요소에 대한 물질수지식을 구한다.

$$-\frac{dC_c}{dt} = \frac{4\pi D}{V_c} \frac{ab}{a-b} (C_b - C_a) \quad (2-36a)$$

식(2-25b)와 식(2-28c)를 이용하면 아래의 결과를 얻을 수 있다.

$$-\frac{dC_b}{dt} = \frac{N_1}{\alpha} (C_b - C_a) \quad (2-36b)$$

또한 식(2-25c)와 식(2-27)을 이용하여 다음의 결과를 얻는다.

$$\frac{dC_a}{dt} = N_1(C_b - C_a) \quad (2-37)$$

위의 두 식을 더하고 $t=t_s$, $C_b=C_{sat}/K_b$, $C_a=C_{a,s} \equiv C(a, t_s)$ 로부터 $t=t_s$, $C_b=C_b$, $C_a=C_a$ 까지 적분한 결과식에서 $C_{a,s}$ 를 식(2-38)와 같이 표현하면 농도 차에 관한 식(2-39a)를 구하게 된다.

$$C_{a,s} = \frac{W_u - V_c C_{sat}}{V_e K_a} \quad (2-38)$$

$$C_b - C_a = \left(\frac{C_{sat}}{K_b} - C_{a,s} \right) \exp[-N_2(t - t_s)] \quad (2-39a)$$

여기서,
$$N_2 = \frac{1+\alpha}{\alpha} N_1 \quad (2-39b)$$

식(2-39a)를 식(2-27)에 대입하고 결과식을 t_s 에서 t 까지 적분하면 extraction phase에서의 요소 농도가 다음의 식으로 표현된다.

$$\begin{aligned} \frac{C_e}{C_{sat}} &= \frac{V_c}{V_e}(\beta - 1) \\ &+ \frac{V_c}{V_e} \frac{1}{1+\alpha} [1 - \alpha(\beta - 1)] \{1 - \exp[-N_2(t - t_s)]\} \end{aligned} \quad (2-40)$$

따라서 방출된 요소 총량은 식(2-41a)가 되며 방출속도는 식(2-41b)가 된다.

$$M_t = V_c C_{sat} [(\beta - 1) + \frac{1 - \alpha(\beta - 1)}{1 + \alpha} \{1 - \exp[-N_2(t - t_s)]\}] \quad (2-41a)$$

$$\frac{dM_t}{dt} = V_c C_{sat} \frac{1 - \alpha(\beta - 1)}{(1 + \alpha)} N_2 \exp[-N_2(t - t_s)] \quad (2-41b)$$

$t \rightarrow \infty$ 가 되면 식(2-41a)는 식(2-42)이 된다.

$$M_{t_\infty} = \frac{W_u}{1 + \alpha} \quad (2-42)$$

식(2-42)은 extraction phase에서의 최대 회수량을 의미하며 $\alpha = 0$ 일 때 즉 perfect sink일 때는 100% 회수가 된다.

핵 내의 농도는 식(2-39a)를 식(2-36a)에 대입한 후 결과식을 $t = t_s$ 에서 $t = t$ 까지 적분하여 구한다.

$$\frac{C_c}{C_{sat}} = 1 - \frac{N_1[1 - \alpha(\beta - 1)]}{\alpha N_2} \{1 - \exp[-N_2(t - t_s)]\} \quad (2-43)$$

따라서 $t \rightarrow t_\infty$ 일 때 $C_{c,\infty}/C_{sat} = \alpha \beta / (1 + \alpha)$, $C_{c,\infty} = (W_u \alpha) / [V_c(1 + \alpha)]$ 이며 $C_{e,\infty} = M_{t_\infty} / V_e$ 이므로 식(2-44)이 된다.

$$\frac{C_{c,\infty}}{C_{e,\infty}} = \frac{K_b}{K_a} \quad (2-44)$$

방출이 종료되는 시점에서 두 농도비가 같다면 식(2-44)는 1이 된다. 주어진 실험값에 따라 식(2-43)을 t 에 관해서 정리하여 시간에 따른 용출량을 계산한다.

제 3 절 연구 수행 방법

피복 비료의 용출기간은 짧게는 1개월부터 최장 4개월까지 요구되므로, 시제품의 검증에는 장시간이 필요하게 된다. 검증에 필요한 시간을 최소로 줄이기 위하여, 본 연구에서는 선택된 피복물질로 평막을 만들어 막의 확산계수를 측정하여 피복물질의 완효성 효과를 예측하는 방법을 사용하였다. 완효성이 뛰어난 것으로 예측된 피복물질로, 수작업과 (주)조비의 유동층 피복기, 자체 제작한 drum 피복기를 이용하여 각각 시제품을 제작한 후 시제품의 완효성 효과를 실제 실험을 통하여 검증하였다.

1. 요소 농도 분석[35,36]

요소의 농도는 Vis-spectrophotometer를 이용하여 측정하였으며, 빛의 흡수도와 요소농도간의 검량선(calibration curve)을 작성하여 요소의 농도를 측정하였다.

가. 기기 및 시약

실험에 사용된 기기 및 시약은 아래와 같다.

분석 기기

UV-Vis. Spectorphotometer(Spectronic 21D, Milton Roy)

- An instrument with a maximum band width of 2.4 μm at 440 μm with 1cm cuvettes

분석 시약

p-Dimethylaminobenzaldehyde(DMAB)(Sigma, D-8904)- 16.00g

95% ethyl alcohol (J.T.Baker, 8006) - 1000mL

99.9% HCl (Matsunoen chemicals LTD., 60063) - 10mL

나. 요소 농도 측정을 위한 검량선 작성

요소 $5.000 \pm 0.001\text{g}$ 을 증류수에 녹여서 1000mL로 희석한 후, 이 용액 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20mL를 각각 취하여 플라스크에 넣고 250mL가 될 때까지 희석하였다. 각각의 시료는 5mL의 용액에 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0mg의 요소를 포함하고 있으며, 이들을 표준요소용액 (standard urea solution)으로 사용하였다.

5ml의 분석시약용액과 5mL의 표준요소용액을 시험관에 넣고 완전히 교반한 후, 25°C로 유지하며 10분간 정치하였다. 공시료(reagent blank)는 5mL 분석시약용액과 5mL의 증류수를 시험관에 넣어 만들었다. 공시료를 cuvette에 넣고 440 μm 에서 100%투과도를 가지도록 조절한 후 각각의 표준시료에 대해 농도와 흡광도의 관계를 구하였다.

다. 요소 농도 측정

측정하고자 하는 시료를 5mL 취하여 5mL의 분석시약용액과 함께 시험관에 넣고 완전히 교반한 후, 25°C에서 시료를 cuvette에 넣고 440 μm 에서 흡광도를 읽었으며, 검량선을 토대로 농도를 얻었다.

2. 막의 제조

가. 라텍스(latex) 막의 제조

(주) 조비에서 사용하는 Geon-latex 용액을 spin coating 하여 두께가 균일한 박막으로 만들었다. 우선 에멀전 상태의 라텍스용액을 스포이드로 적당량 취한 후 표면이 깨끗한 slide glass위에 올려 놓는다. 이때 slide glass 표면을 깨끗이 하기 위해 아세톤을 이용하여 세척하거나 초음파세척을 해준다. 준비된 slide glass를 Fig.2-13,14와 같은 spin coater에 장착한 후 감압된 상태에서 일정한 속도로 회전시킨다. 두께가 균일한 박막이 얻어지면 용매(물)가 완전히 제거될 때까지 증발시킨 후 slide glass에서 떼어낸다. 막의 두께가 100nm이하 일때는 ellipsometer(JSM-1250E, Fig.2-15)를 이용하여 두께를 측정하고 0.01nm이상의 두께를 가지면

micrometer로 측정한다. 본 실험에 쓰인 막의 두께는 보통 0.001mm이상 0.1mm이하의 두께이므로 ellipsometer를 사용하기에는 두꺼운 막이며 micrometer를 이용하면 오차한계를 벗어난다. 따라서 막의 측정을 위해서 다음의 방법을 이용하였다. 우선 spin coating을 반복하여 두께가 균일한 0.1mm이상의 두꺼운 막을 제조한다. 제조된 막을 일정한 면적을 갖도록 잘라낸 후 질량을 측정한다. 면적과 질량, 두께를 알고 있으므로 막의 밀도를 계산해 낼 수 있다. 또한 ellipsometer로 측정 가능한 박막을 제조하여 앞의 시편과 동일한 면적을 갖는 시편으로 만든다. 시편의 질량을 측정하고 두께를 ellipsometer로 측정하여 밀도를 계산한다. 두가지 방법으로 측정된 밀도를 비교하여 측정의 신뢰성 여부를 조사한다. 실험 결과 두가지 경우 0.1%내외의 오차범위로 신뢰할 수 있는 값을 얻을 수 있음을 확인하였다.

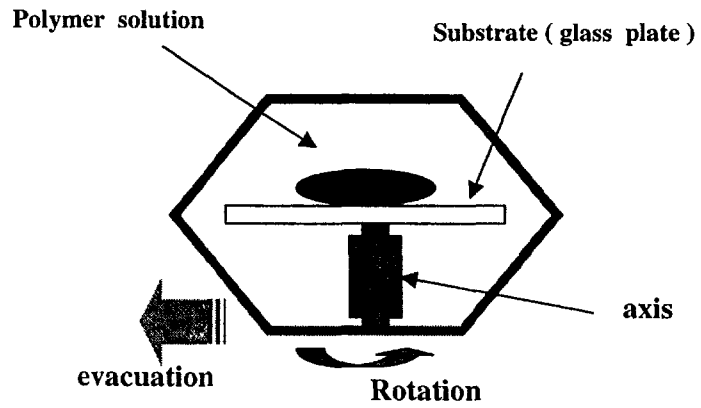


Fig. 2-13 Schematic of the spin coater for making a thin film with a uniform thickness

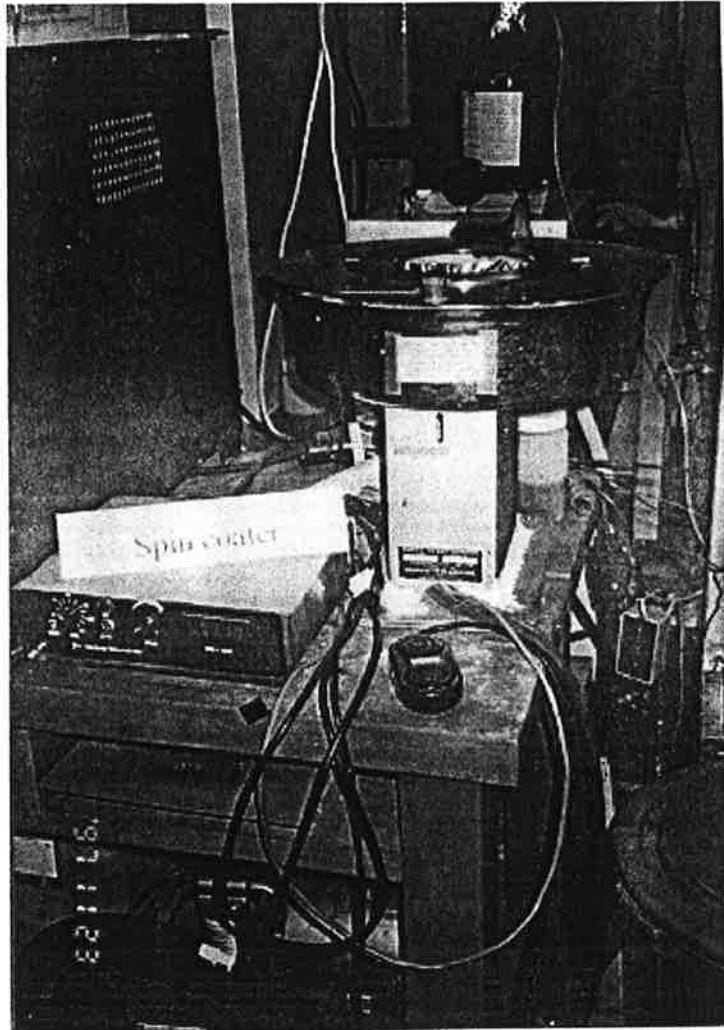


Fig. 2-14 본 연구에 사용된 spin coater

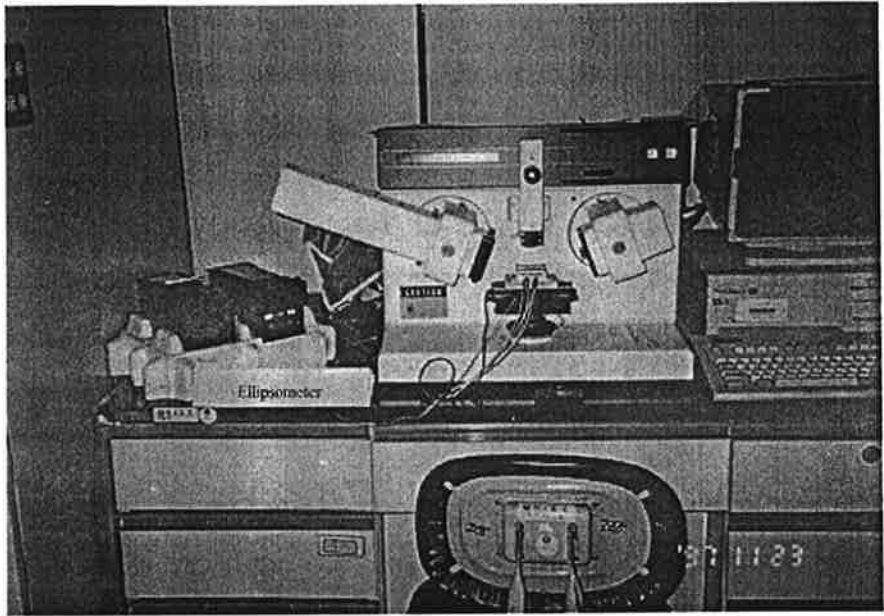


Fig. 2-15 본 연구에 사용된 Ellipsometer

나. Agar 막의 제조

Agar를 이용하여 막을 만드는 공정을 Fig. 2-16에 도식적으로 나타내었으며 Fig. 2-17은 agar sol 제조장치의 간단한 모형을 나타내었다. Agar 분말을 증류수에서 약 90℃ 정도로 끓이면서 녹이면 agar sol이 된다. Sol의 농도는 3wt%, 5wt%, 7wt%, 10wt%로 변화시켰다. 이때 agar sol의 농도가 3wt%라 함은 증류수 97g에 agar 분말 3g을 녹여 만든 sol을 의미한다. Sol을 제조할 때는 condenser를 장착하여 물이 증발되어 sol의 농도가 증가하지 않도록 한다. agar sol은 microwave를 사용하여 가열함으로써 만들 수도 있으며, 이 경우 더욱 균일한 sol을 얻을 수 있었다. Sol 상태의 agar를 바닥이 평평하고 균일한 틀에 붓고 35℃ 이하가 되도록 식히면 단단한 agar gel이 된다. Gel로 굳어진 agar를 상온에서 3일 가량 건조시키면 물이 모두 증발되어 더 이상 건조되지 않는 agar막이 만들어진다. 제조된 막은 라텍스 두께 측정과 같은 방법으로 두께를 측정하였다.

한편, agar sol에 반응성이 없는 충전제를 첨가하면, 제조된 막의 용출을 조절하고 제조비용을 줄일 수 있다. 본 실험에서는 미세한 분말의 bentonite(931194, Shinyo pure chemicals Co., Ltd.)를 agar에 넣을 충전제로 사용하였다. Bentonite는 토양의 주성분인 진흙(clay)의 일종이어서 비료의 코팅제로 사용된 후 토양에 미치는 영향이 없고 가격이 아주 저렴하여 충전제로 적당한 재료라 할 수 있다. Agar에 대한 bentonite 함량에 따라 각각 10, 20, 30, 40, 50, 60wt%의 막을 제조하였다. Bentonite를 agar 분말과 함께 증류수에 넣은 후 교반하여 sol 상태의 agar에 고루 분산되도록 한다. Bentonite는 물에서 콜로이드 성질을 띠므로 분산이 용이하였다.

다. Ethylcellulose 막의 제조

ethanol 100ml를 교반하면서 ethylcellulose 10g을 여러차례로 나누어서 녹였다. 그 후 상온에서 ethylcellulose 용액을 1일 동안 교반하여 균

일한 ethylcellulose 용액을 만들었다. 이 용액 10mL~20mL을 petridish에 붓고, 상온에서 24시간 건조시켜 막을 만들었다.

3. 막의 투과도 측정

가. 확산 장치 제작

막의 투과도를 측정하기 위하여 확산장치를 제작하였으며, 그 구조는 Fig.2-18과 같다. Fig.2-19는 확산장치의 셀에 대한 사진으로 장치는 두 개의 셀로 구성되어 있으며 재질은 아크릴이다. 셀내의 구멍을 통하여 요소 용액이 통과하도록 하였다. 두 개의 셀 사이에 시험할 막을 장착하는데, 필요에 따라 O-ring과 gasket을 함께 장착하여 물이 새는 것을 방지하였다. 셀 상부에 위치한 시료 채취구를 통해 시료를 취할 수 있도록 하였으며 셀 내의 농도구배를 없애기 위해 교반기를 이용하여 완전교반하였다.

나. 확산 실험

확산실험에 사용된 실제 장치의 사진은 Fig2-20에 보였다. 준비된 막을 셀에 장착한 후 한 쪽 셀(donor cell)에 포화농도의 요소 용액을 300mL 채운다. 동시에 다른 쪽 셀(acceptor cell)에는 300mL의 증류수를 채운다. 조립된 확산장치를 항온조에 넣고 셀내를 교반하면서 Acceptor cell로부터 일정 시간 마다 시료를 취하여 농도를 측정하였다. 확산계수는 시간과 농도의 관계를 그래프로 작성하여 직선의 기울기로부터 정상상태법을 이용하여 구하였다.

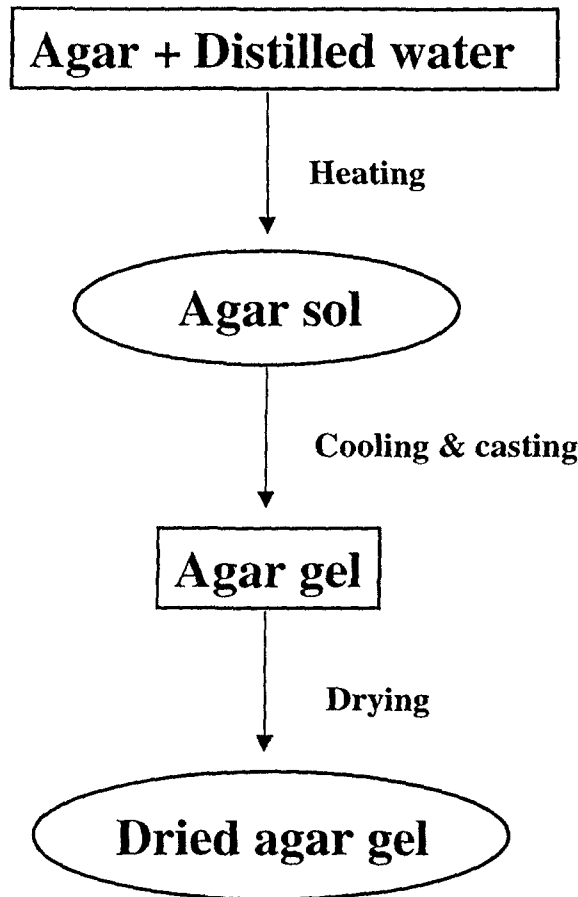


Fig. 2-16 Manufacturing process of the agar gel membrane

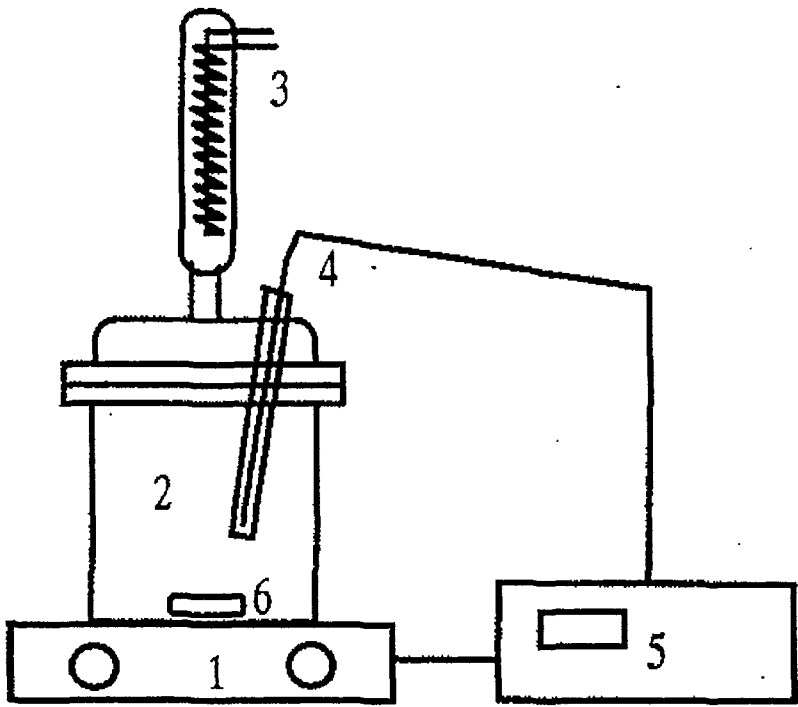


Fig. 2-17 Schematic diagram of the apparatus for the manufacture of agar sol

- | | | |
|-----------------|---------------------------|---------------------|
| 1. Hot plate | 2. Reactor | 3. Condenser |
| 4. Thermocouple | 5. Temperature controller | 6. Magnetic stirrer |

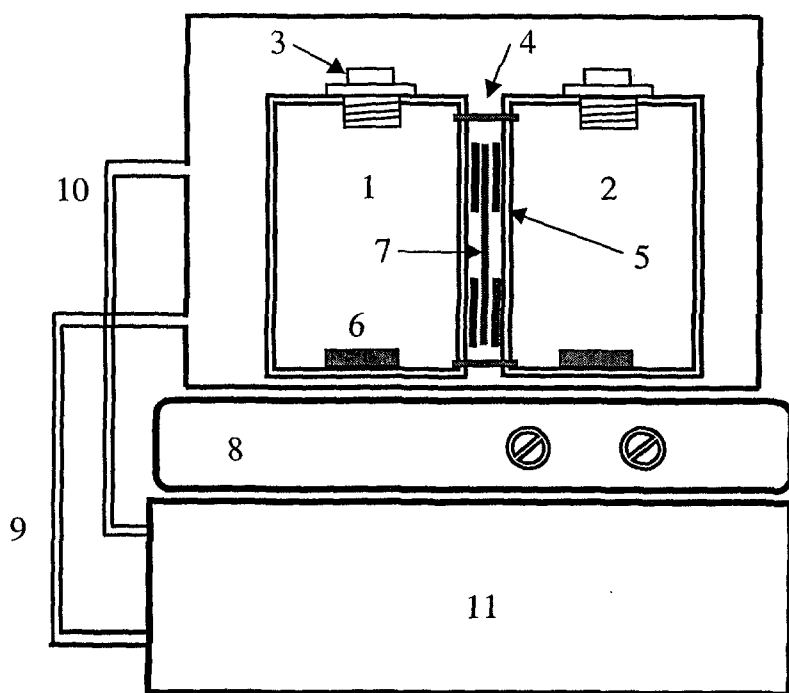


Fig.2-18 Schematic diagram of the diffusion apparatus

- 1. Donor cell 2. Receptor cell 3. Screw cap 4. Nut and bolt
- 5. O-ring and gasket 6. Magnetic stirring bar 7. Membrane
- 8. Magnetic stirrer 9. Thermostatted water inlet
- 10. Thermostatted water outlet 11. Thermostatted water bath

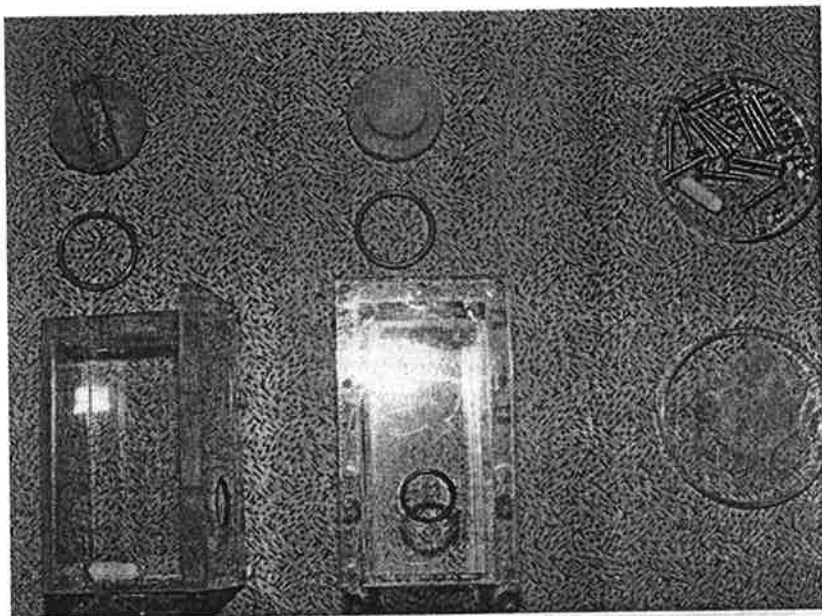


Fig. 2-19 Parts of diffusion cell

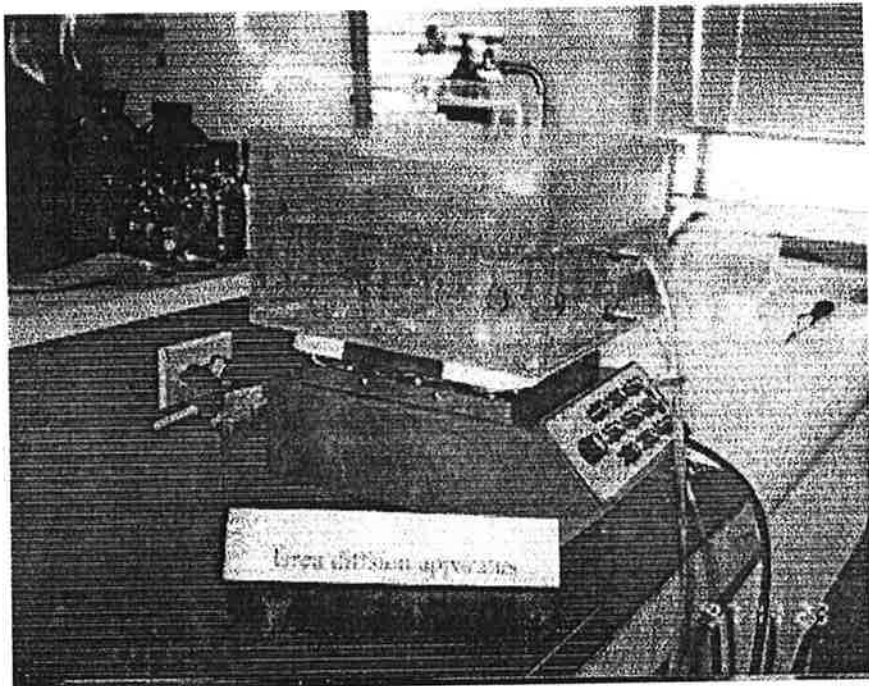


Fig. 2-20 Diffusion apparatus

다. 분리계수(partition coefficient) 측정

막의 투과도는 확산계수와 분리계수의 곱으로 아래의 식(2-45)과 같이 표현된다.

$$P = D \times K_d \quad (2-45)$$

K_d 값은 식(2-46)에 의해 계산된다.

$$K_d = \frac{c_m}{c_s} = \frac{V_s(C_i - C_o)}{V_m c_o} \quad (2-46)$$

여기서, c_m 은 막내의 요소 농도, c_s 는 용액의 요소 농도, c_i 는 용액내의 초기 요소 농도, c_o 는 평형에 도달한 뒤의 용액내의 요소 농도, V_s 와 V_m 은 각각 용액과 막의 부피이다.

위 식을 이용하여 아래와 같은 절차로 막의 분리계수를 구하였다. 제조된 막을 20mL의 요소용액에 약 5일 동안 넣어두어, 막과 용액사이에 평형이 유지되도록 한다. 이때 요소의 농도는 0.1mg/mL로 하였다. 평형이 된 후 용액의 농도를 측정하여 식(2-46)에 대입하여 분리계수를 구하였다.

4. 피복비료 제조

가. Drum coater 제작

다량의 피복비료를 효과적으로 제조하기 위하여 소규모의 drum coater를 설계, 제작하였다. drum coater는 steel로 제작하였으며, 형태는 Fig.2-21 ~ Fig.2-23과 같다. Fig.2-21은 drum coater의 분사 nozzle로, 기체분사식 노즐(air atomizing nozzle)이다. 기체는 질소기체를 사용하였으며, Ethylcellulose 코팅용액을 분사할 때 기체압은 0.2 ~ 0.3 MPa 이었다. Drum coater는 코팅액 분사방향과 건조풍 방향이 반대로 설계되었고, 코팅

공정동안 drum을 회전시킬 수 있도록 설계되었다. 건조용 공기의 온도는 최대 200 °C, drum의 회전속도는 최대45 rpm이며, 유량은 최대 4.3 liter/min으로 제작하였다. Drum coater내의 온도 profile을 알아보기 위해 sensor 온도와 coater 입구에서 7.5cm위치에서 온도를 측정하여 비교하였다. 이 data는 Table 2-1에 정리하였다.

나. 피복비료 제조

지름 2mm이하의 구형 urea 50~60g을 drum 내에 정치시켜 놓고, 코팅액 (ethylcellulose:ethanol=1(g):20(mL))을 5~10분간 분사하였다. 코팅액의 분사속도는 30 mL/min~35mL/min으로 하였으며, urea가 서로 엉겨붙는 현상을 방지하기 위해 코팅액 분사 후 1~2분동안 drum을 회전시켰다. Drum coater의 flight와의 충돌로 인한 urea의 부서짐과 코팅막의 파열을 막기 위해 drum coater의 rpm은 4~5로 조정하였다. 건조는 30~60°C의 hot air로 10~20분간 건조시켰다. 위의 과정을 반복하여 피복층을 가지는 비료를 제조하였다.

Fluidized bed coater로 피복비료를 제조한 경우, 코팅온도는 45°C ~ 50°C, batch당 사용한 비료무게는 1~1.5kg, 코팅액은 비료무게의 6%인 60g~90g을 사용하였다. 분사속도는 분당 15ml에서 20ml로 하였고, batch 시간은 ethylcellulose의 경우 1시간, agar의 경우 2시간으로 하였다.

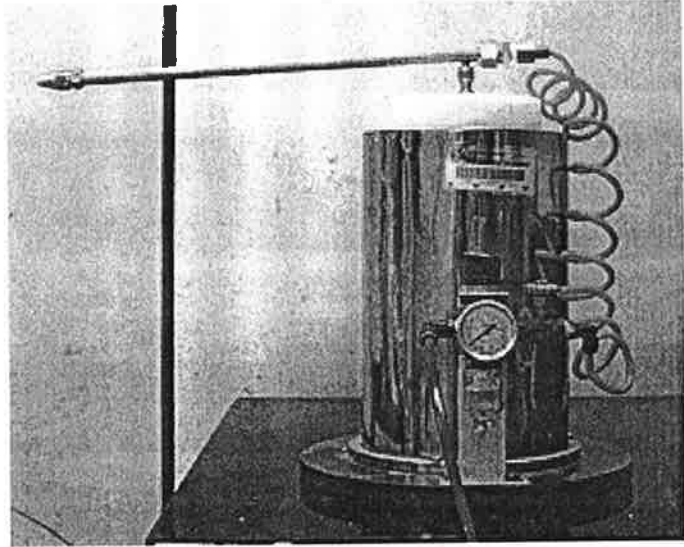


Fig. 2-21 Drum coater의 분사 nozzle

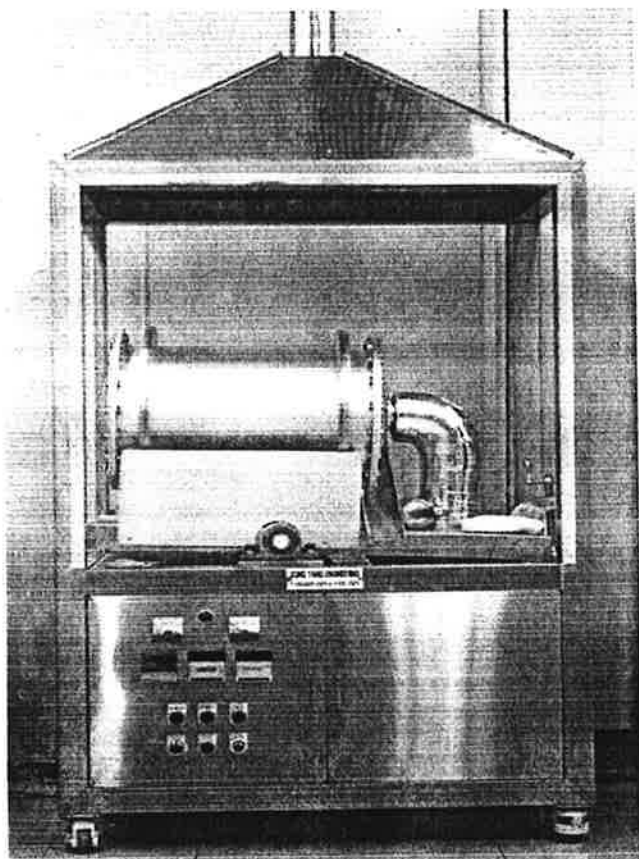


Fig. 2-22 Drum coater

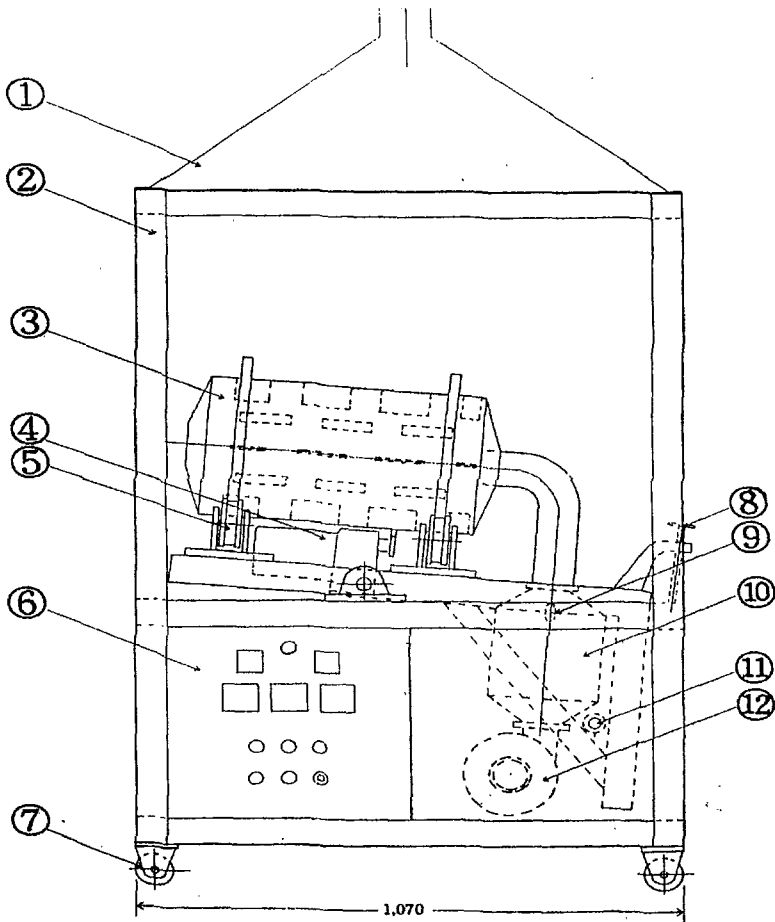


Fig. 2-23 Schematic diagram of the drum coater

- ① Hood(625×1,060×360H) ② Main frame(635×1,070×1,500H)
- ③ Coater drum(ID310φ×550L)
- ④ Geared motor(3φ×1/2HP×1/10) ⑤ Guide roller(97φ×23W)
- ⑥ Control panel ⑦ Foot master(GD 60F)
- ⑧ Tilting adjuster(-3° ~+12°)
- ⑨ Thermocouple("K") ⑩ Heater(220V×3φ×5KW)
- ⑪ Over heat cutter switch ⑫ Blower(Max 4,3001/min×76mmAq)

Table 2-1 Coater내 온도 profile
(외기온도: 22 ℃)

| 센서온도 (℃) | Coater 입구 온도 (℃) |
|----------|------------------|
| 50 | 42 |
| 80 | 64 |
| 100 | 78 |
| 120 | 90 |

5. 분석

가. 생분해성 test

피복물질의 생분해성을 측정하기 위해 70cm*90cm 크기의 용기에 20cm 깊이로 영남농업시험장에서 가져온 논 흙을 채우고 5cm 깊이(벼농사형)로 물을 넣음으로써 실제의 논과 유사한 환경을 만들었다. 생분해 실험은 상온에서 수행하였으며, 시편은 무게 변화 측정을 위한 20개와(각 주당 5개) tensile test, SEM, DSC 등을 위한 20개(각 주당 5개)를 준비하였다. 편의상 1주에 해당하는 시편을 A, 2주에 해당하는 시편을 B, 3주에 해당하는 시편을 C, 4주에 해당하는 시편을 D로 명명하였다. Lab scale의 논에 5cm 간격으로 각 시편들을 묻고, 1주일마다 채취하여 무게 변화를 측정하고, tensile test, SEM, DSC 등의 실험을 수행하여 생분해성을 측정하였다.

무게 변화를 측정하는 실험방법은 아래와 같다.

1) residual weight 측정

1. 초기 질량을 측정한 0.5cm*8cm 크기의 시편을 논 흙 속에 완전히 묻는다. 시편을 묻은 곳의 위치를 표시한다.
2. 1주일마다 시편을 채취하여 물로 씻어낸 후 상온에서 건조시킨다.
3. 건조된 시편의 질량을 측정한다. 다섯 개의 시편으로 실험을 반복 수행함으로써 오차를 줄여 정확한 실험결과를 얻을 수 있도록 한다.

무게 변화 측정 이외에도 생분해성을 측정할 수 있는 방법으로 tensile strength 측정과 표면 변화를 관찰하는 방법등이 있다. 본 실험에서는 흙 속에서의 물속에서의 분해정도가 다를 것으로 생각되어 무게변화측정에 사용된 시편과 달리 시편을 크게 제조하여 시편의 아래부분 절반만 흙에 묻음으로써 동시에 흙과 물에서의 시편의 변화를 관찰하였다.

tensile strength 측정방법과 표면 변화 관찰 방법은 아래와 같다.

2) tensile strength 측정과 표면 변화 관찰

1. 가로 2.5cm, 세로 20cm 두께의 시편을 제조하여, 논 흙에 묻는다. 이 때 10cm 깊이로 흙에 묻음으로써 동시에 흙에서의 분해성과 물에서의 분해성을 각각 측정할 수 있도록 한다.
2. 1주일마다 시편을 채취하여 물로 씻어낸 후 상온에서 건조시킨다.
3. 시편의 여러 부분을 이용하여 tensile strength를 측정함으로써 오차를 줄인다.
4. 3과 같이 시편을 만들어 SEM 이나 광학현미경을 이용하여 생분해에 의한 시편 표면의 변화를 관찰한다.

나. 용출량 test

코팅한 피복비료의 용출특성을 알아보기 위해 다음과 같은 용출량 test를 수행하였다.

1. 피복비료 sample을 시험관에 넣고 10ml 증류수를 채운다. 정확성을 위해 sample을 5개 이상 준비하여 반복실험한다.
2. 1시간마다 피복비료 sample을 새 시험관에 넣고 10ml 증류수를 채운다. 시험관 교체시간은 피복물질의 용출특성의 예측에 따라 2시간~4시간으로 조절할 수 있다.
3. 교체후 예전 시험관의 요소용출 용액중 2mL를 추출하여 요소농도 분석을 한다.
4. 시험관 교체는 피복비료의 요소가 용출이 다 될 때까지 계속한다.
5. 시간구간당 용출용액의 요소농도를 이용하여 시간에 따른 용출량을 계산한다.

다. 막의 형상 분석

제조한 막의 형상(morphology)은 SEM (FE-SEM, Hitachi model S-4200)을 사용하여 관찰되었다. 막의 구조는 물에 의해서 팽윤된 상태와 건조된 상태가 차이가 난다. 코팅된 비료의 용출은 물에 의해 팽윤된 막을 통하여

이루어지므로 팽윤된 막의 구조를 관찰하는 것이 좀 더 정확한 정보를 준다. 동결건조법(freezing and vacuum drying method)을 이용하면 물에 의하여 팽윤된 상태를 유지하면서 막을 건조 시킬 수 있다. 동결건조에는 증발된 액체질소 증기를 이용하는 Vapor freezing method와 액체질소 속에 직접 샘플을 담그는 immersion freezing method의 두 가지 동결방법이 있다. 두가지 방법의 차이는 냉각속도이며, vapor freezing method는 냉각속도가 상대적으로 느려서 열충격에 의한 샘플의 파괴를 방지할 수 있다고 알려져 있다. 따라서, 본 연구에서는 Vapor freezing method를 사용하였으며, 그 장치도는 Fig.2-24와 같다. 액체질소를 용기에 채운 후 냉각할 시편을 시료대 위에 둔 다음 상부에 장착된 송풍기를 이용하여 증발된 액체질소 증기를 순환시킨다. 송풍기의 회전속도를 변화시킴으로써 냉각속도를 조절하였다. Immersion freezing method는 Fig.2-25에 나타낸 것과 같이 냉각할 시편을 플라스크내에 채워진 액체질소에 담그는 방법이다. 동결된 시료를 건조하는 장치는 진공증발장치이며, Fig.2-26 및 Fig.2-27과 같이 플라스크, 진공측정계(vacuum gauge), 회전식 펌프(rotary pump), 배출밸브(vent valve), 온도지시계(temperature indicator), 액체질소트랩(liquid nitrogen trap)으로 이루어져 있다. 시료 속에 얼음의 형태로 있던 수분은 승화된 후 회전식 진공펌프(8851, Sargent-Welch Scientific Co.)에 의해 연속적으로 제거된다. 제거된 수분은 액체질소트랩의 벽에 얼어 붙게되어 진공펌프의 오염을 막고 플라스크내의 압력을 고진공 상태로 유지시킨다. 플라스크내의 압력은 convectron vacuum gauge(series 275, Granville-Phillips Co.)로 측정하였다. 진공계는 10^{-3} ~1000torr 범위의 압력을 읽을 수 있으며 밸브를 통해 압력을 조절하였다. 온도지시장은 플라스크 또는 시편의 온도를 나타낸다. 외부에서 가해주는 열원은 따로 존재하지 않으며 최저 압력이 20mTorr, 작동압력을 보통 100~300mTorr로 하여 건조하였다.

한편, 피복물질의 생분해성 test후 각 시편의 생분해에 의한 표면 변화

를 SEM을 통해 살펴보았다. 시편은 깨끗이 세척, 건조한 후 2mm × 2mm 내외의 크기로 잘라서 표면 변화를 관찰하였다. 흡속에 묻혀 있던 부분과 물에 잠겨 있던 부분을 나눠서 각 부분의 특징을 관찰하였다.

선정된 피복물질로 만든 평면막 외에도 이 물질을 사용하여 제작한 완효성 피복비료의 표면과 단면도 관찰하였다. ethylcellulose의 ethanol 용액으로 코팅한 피복비료와 silicate 피복비료, agar 피복 비료, silicate와 agar의 복합피복비료, silicate와 ethylcellulose의 복합피복비료 등의 피복상태를 관찰하였다. 피복비료가 지름이 2mm내의 구형으로, 피복두께 또한 매우 얇기 때문에 피복층에 손상을 주지 않으면서 SEM으로 관찰 가능한 얇은 단면으로 피복층을 잘라내는 것은 쉽지 않다. 따라서 본 실험에서는 pinhole이나 crack등을 관찰하기 보다는 코팅 두께의 균일하지 못한 점을 중심으로 피복 비료 단면을 관찰하였다.

라. Tensile Test

피복물질의 물리적 강도, bentonite 함량에 따른 agar막의 물리적 강도 변화 및 생분해에 의한 물리적 강도의 변화를 알아보기 위하여 제조된 막을 이용하여 tensile test를 수행하였다.

5cm 길이의 sample의 폭과 두께를 측정한 후 Universal test machine(Instron & Series IV Automated Materials Testing System v.4.05, Instron Co.)을 이용하여 Breaking maximum load(kN), Modulus(MPa), Elongation at break(%), Energy to break point(J) 등의 피복물질의 물리적 강도를 구하였다. 실험온도 20℃, 상대습도 50%, crosshead rate 5mm/min의 조건으로 실험하였다.

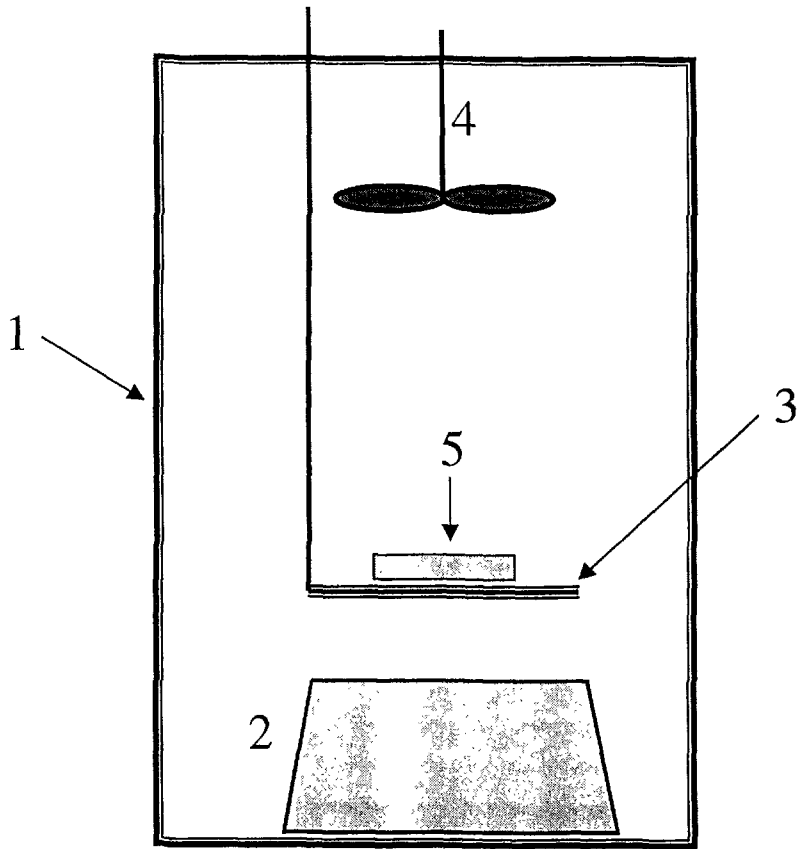


Fig. 2-24 Schematic diagram of the apparatus for a vapor freezing method

- 1. Cooling cylinder
- 2. Liquid nitrogen container
- 3. Sample rack
- 4. Electric motor
- 5. Sample

Dewar flask

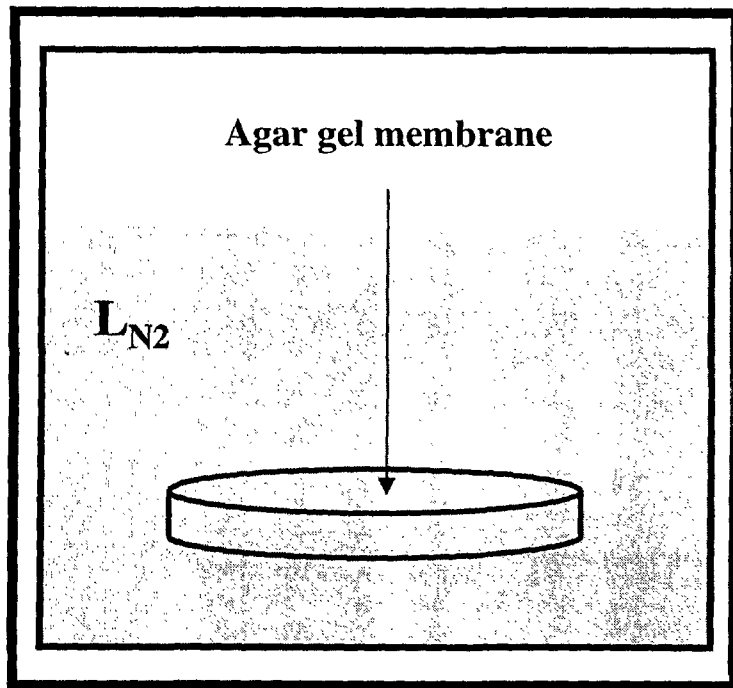


Fig. 2-25 Immersion freezing method

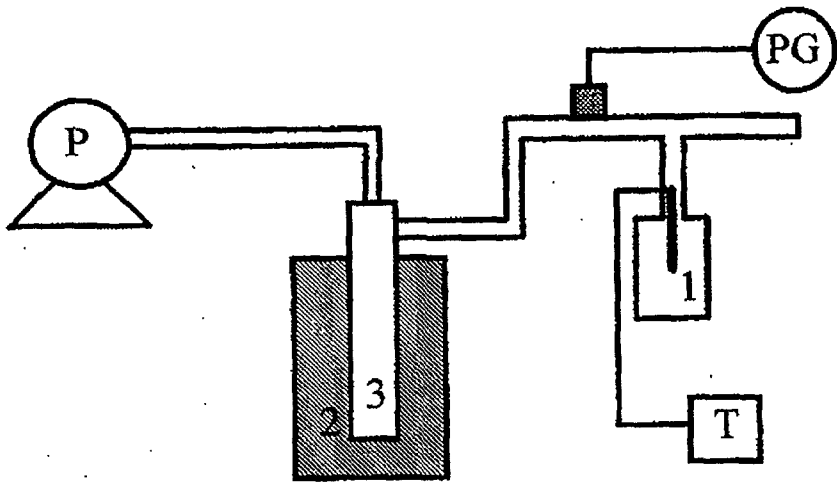


Fig. 2-26 Schematic diagram of the drying apparatus

- 1. Drying vessel
- 2. Liquid nitrogen bath
- 3. Trap

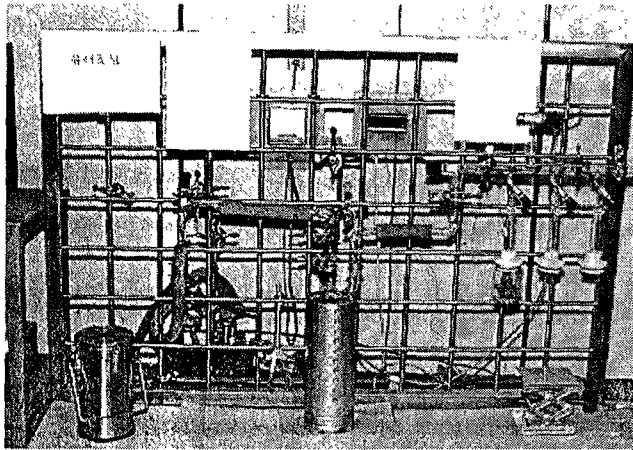


Fig. 2-27 Freeze drying apparatus

마. DSC

Ethylcellulose, agar, gelatin등의 막의 열적특성과 생분해성 test후 생분해에 따른 물질특성 변화를 알아보기 위하여 DSC(Perkin-elmer DSC7) 분석을 행하였다. Ethylcellulose는 생분해 test 전과 후의 시편을, agar는 건조상태와 물에 팽윤된 상태의 시편을, gelatin은 건조상태의 시편을 DSC 분석하였다.

Ethylcellulose의 경우 0.3~1mg의 sample을 cell에 넣고 30℃에서 300℃까지 5℃/min 속도로 승온하여 실험을 종료하였다. Agar는 30℃에서 400℃까지, Gelatin은 30℃에서 450℃까지 5℃/min로 승온시켰다.

Silicate는 30℃에서 450℃까지 5℃/min 속도로 승온시키면서 DSC 분석을 하였다.

바. TGA

완효성 막의 열분해를 관찰하고자 TGA(Perkin Elmer TGA2) 분석을 하였다. 가열속도를 10℃/min로 하고 질소분위기하에서 분석을 행하였다.

사. FT-IR 스펙트럼 분석

완효성 막의 원소 분석을 위하여 FT-IR(polaris™, Mattson co.) 분석을 하였다. 분석할 샘플은 오븐에서 10시간 이상 건조한 후 FT-IR 스펙트럼을 얻었다.

제 4 절. 연구수행결과

1. 요소 농도 검량선 작성

요소의 농도를 분광법에 의해 측정한 후 검량선(calibration curve)을 작성하였다. 공시료 및 표준시료에 대해 25℃에서의 흡광도를 측정한 후 0~500ppm 범위에서 Fig.2-28와 같은 그래프를 얻었으며 반복 실험을 통해 재현성이 있음을 확인하였다.

50, 100, 200, 500, 1000ppm의 농도를 가진 요소용액을 100mL씩 용기에 담은 후 incubator에 보관하여 30℃로 유지하면서 시간에 따른 각 시료의 농도 변화를 관찰하였다. 결과는 Fig.2-29에 나타내었는데 요소의 농도는 시간이 경과하여도 거의 변화가 없음을 알 수 있었다. 토양에 용출된 요소의 경우 효소 및 미생물의 작용에 의해 암모니아 등의 물질로 분해가 이루어 지는데, 실험 조건에서는 요소가 분해되지 않았으며 30일 가량 용출실험을 하더라도 측정된 요소농도를 신뢰할 수 있었다. 실험 조건에서는 증류수와 요소를 제외한 성분들이 극미량이므로 미생물의 성장과 대사가 이루어질 수 없어서 요소의 농도가 장기간 유지된다고 판단된다.

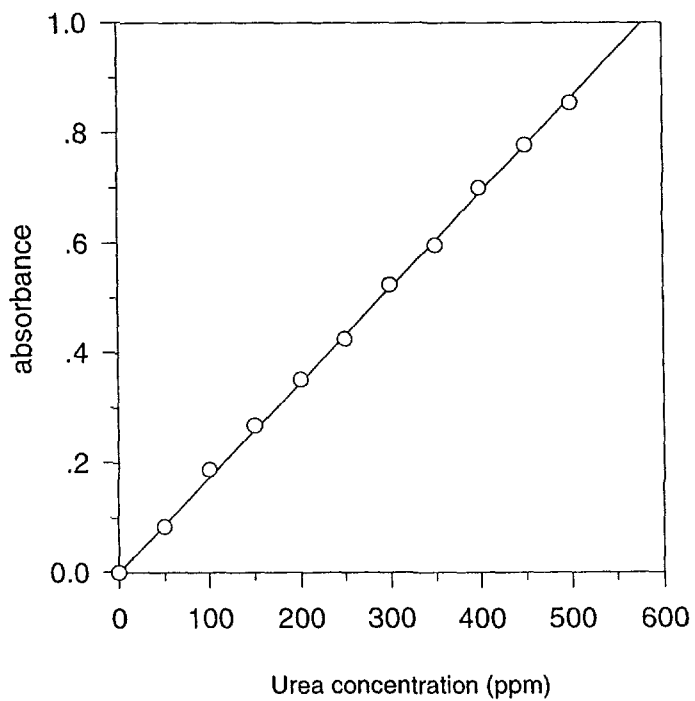


Fig. 2-28 Calibration curve for urea concentration
with p-Dimethylaminobenzaldehyde

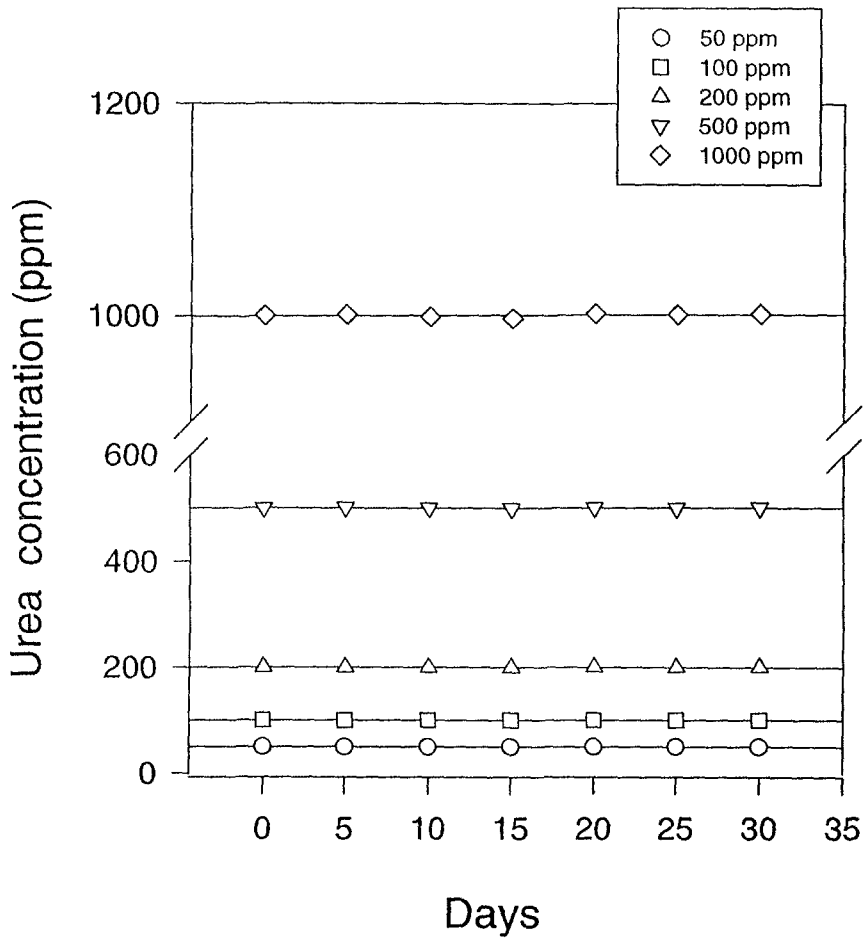


Fig. 2-29 시간에 따른 요소농도 변화

2. 피복 물질의 특성 및 물성 평가

가. 생분해성 피복물질

기존 완효성 비료의 피복물질은 환경오염을 유발시키는 물질이거나 합성 고분자 물질이기 때문에 시비 후 토양에 잔존하여 토양오염을 유발시키는 문제점을 갖고 있다. 황 피복 완효성 비료의 경우 황의 사용으로 인해 토양의 산성화를 유발할 가능성도 있고, 고분자 피복 비료의 경우 용출 특성이 좋으나 유해한 피복물질이 토양에 유입될 수 있다.

본 연구에서는 이 문제를 해결하기 위해 생분해성 물질을 대상으로 완효성 비료의 피복물질을 탐색하였다. 우선 문헌조사를 통해 생분해 가능성, 막 형성 능력, 용매의 적절성, 물리적 강도, 경제성 등을 기준으로 하여 agar, ethylcellulose, chitosan, methyl cellulose, gelatin 등의 5가지 물질로 탐색 범위를 좁혔다.

Table 2-2은 agar, ethylcellulose, chitosan, methyl cellulose, gelatin등의 다섯 물질의 특성을 정리한 것이다. 이 다섯 물질을 대상으로 평막을 제조한 후, 막 형성 능력, 막의 물리적 강도와 유연성, 막의 물에 대한 용해성 등을 살펴보았다. Chitosan, methyl cellulose, gelatin막은 물에 재용해되기 때문에 완효성 비료의 피복물질로는 적합하지 않았다. gelatin의 경우 무색 투명한 막이 균일하게 만들어지고, DSC 분석에 의하면 약 350℃에서 peak를 보이기 때문에 350℃까지 상변화나 열분해가 없는 안정한 재료임을 알 수 있다.(Fig.2-30) Table 2-3은 gelatin의 tensile test 결과를 정리한 것으로 300MPa 이상의 힘을 가해줄 때 break가 일어나므로 약 40MPa의 값을 가지는 polystyrene이나 85MPa의 값을 가지는 agar 보다 높은 강도를 가지는 결과를 보여주었다. Agar가 break시 % elongation값이 19.85인데 비해 gelatin은 5.6으로 낮은 값을 보였다.

본 연구에서는, 물을 용매로 사용할 수 있어야하고, 제조된 막이 물에 재용해 되지 않아야 하며, 물리적 특성이 우수하며 동시에 생분해성을 가져야 한다는 조건을 만족하는 피복물질로, agar 및 ethylcellulose를 최종

선정하고, 이들을 중심으로 실제 완효성 비료를 제조하고 그 성능을 조사하는 실험을 수행하였다.

Table 2-2. 피복재료 물질 탐색 실험 결과

| 종 류 | 장 점 | 단 점 |
|------------------|--|----------------------------------|
| Agar | 물을 용매로 사용할 수 있으며, 열적 특성이 우수함. | 용출기간이 다소 짧으며, 흠 속에서 1~2주내에 생분괴됨. |
| Ethylcellulose | 완효성과 물리적 강도가 우수함 | 에탄올을 용매로 사용함 |
| Chitosan | 경제성이 우수함 | 산성 수용액을 용매로 사용하며, 점도가 매우 높음 |
| Methyl cellulose | 물을 용매로 사용할 수 있으며, 열적 특성이 우수함 | 제조막이 물에 용해됨 |
| Gelatin | 물을 용매로 사용할 수 있으며, 열적 특성이 우수하고, 물성이 강하고 유연함 | 제조막이 물에 용해됨 |

Table 2-3. Gelatin막의 Tensile Test 결과

| sample # | sample 너비 (mm) | sample 두께 (mm) | Stress at Break (MPa) | Elongation at break (%) | Modulus (MPa) | Breaking Energy (J) |
|----------|----------------|----------------|-----------------------|-------------------------|---------------|---------------------|
| G1 | 7.0 | 0.02 | 302 | 5.54 | 5457 | 0.0180 |
| G2 | 7.0 | 0.02 | 333 | 5.66 | 5887 | 0.0179 |

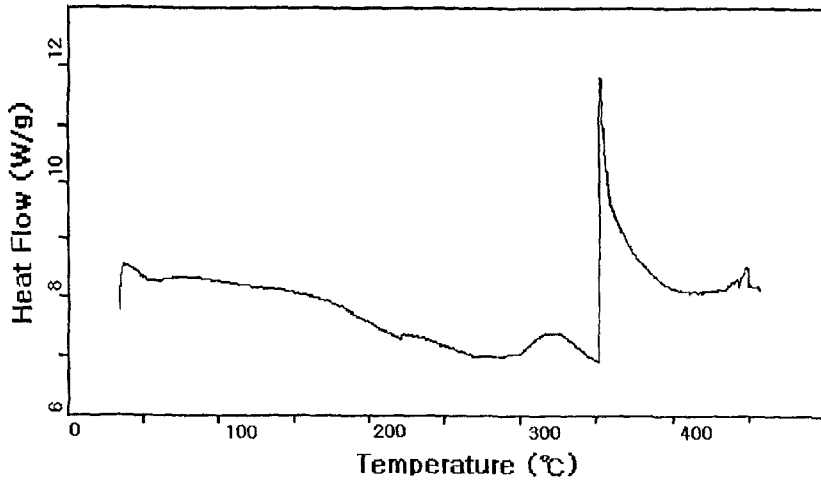


Fig. 2-30 Gelatin 의 DSC data

1) Agar

Agar는 약 85℃부터 물에 용해되기 시작한다. 본 연구에서는 균일한 Agar막을 제조하기 위해, hot plate와 microwave를 사용하였는데, microwave를 사용한 경우 hot plate로 만든 것보다 막이 더 균일하고 매끈하게 만들어지며 기포가 생성되지 않았다. 이는 microwave가 열을 agar 용액에 균일하게 전달시킴으로써 균일한 용액을 만들 수 있기 때문이다.

제조된 agar막의 물성을 알아보기 위해 FT-IR 스펙트럼 분석, SEM, tensile test, DSC, TGA, 생분해성 test, diffusion test 등을 수행하였다.

Fig. 2-31은 agar 막의 FT-IR 분석 결과로, 3200~3600cm⁻¹, 2800~3000cm⁻¹, 1000~1200cm⁻¹의 영역에서 넓은 peak를 관찰할 수 있다. 이 peak들은 각각 O-H, C-H, C-O-C 작용기의 영향으로 판단된다.

Fig. 2-32은 agar 막의 stress-strain 양상을 나타낸 것으로 약 85MPa의 힘을 주었을 때 break되며, break시 elongation은 약 20%이다. Agar의 stress 값은 ethylcellulose의 46.38MPa나 polystyrene의 40MPa보다 큰 값으로 물리적 강도가 우수함을 알 수 있다. 제조비용을 낮추고 용출특성을 조절하기 위해 첨가된 bentonite는 함량이 늘어남에 따라 다소 물리적 강도가 저하되는 것이 관찰되었지만, 현저하게 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. (Fig. 2-33) Table 2-4에 bentonite 함량별로 agar 막의 tensile modulus, elongation at break, stress at break 값을 정리하였다. Young's modulus는 3500MPa정도로 bentonite 함량에 관계없이 거의 같은 값을 보였다.

TGA분석과 DSC분석을 통해 agar 막의 열적 특성을 살펴보았다. Fig. 2-34는 TGA분석결과를 도식화한 것이다. 초기에 80℃~120℃ 사이에 질량감소가 감지되는 데 이것은 수분의 증발에 의한 영향으로 판단된다. 주된 질량감소는 약 300℃ 부근에서 시작되어 360℃정도에 이르면 초기질량의 15~24% 정도가 된다. Fig. 2-35는 건조상태의 agar막과 팽윤상태의 agar막의 DSC

graph이다. 건조상태의 agar막은 약 260℃에서 peak가 관찰되며, 이는 agar가 260℃까지 상변화나 열분해가 없는 열적으로 우수한 재료라는 것을 가리킨다. 팽윤상태에서 보이는 약 50℃ ~100℃사이의 peak는 수분 증발과 관련된 peak이다. 수분 증발 peak를 제외하면 건조상태와 일반적으로 비슷한 양상을 보인다. Fig.2-35의 DSC data는 agar가 완효성비료의 피복물질로 사용되었을 때, 시비전과 시비후에도 변함없는 우수한 열적특성을 가지고 있다는 것을 보여준다.

SEM을 이용하여 agar 막의 표면과 단면을 관찰하였다. 수중에서 팽윤된 상태의 막의 구조와 공기중에서 건조된 상태의 막의 구조는 차이가 날 수 있으므로, 팽윤된 상태의 막을 동결한 후 얼음을 승화시켜서 막의 상태를 관찰하였다. 이러한 방법을 택할 경우, 수중에서 팽윤된 상태에 가까운 구조를 관찰할 수 있다는 장점이 있다. 동결방법으로는 냉각 속도가 상대적으로 느린 vapor freezing method와 급냉이 가능한 immersion freezing method로 나누어 비교하였다. Vapor freezing method에서는 액체질소의 증발속도를 달리하여 냉각속도를 변화시켰으며 이를 4단계로 구분하여 시편을 준비하였다. 액체질소의 증발속도는 Fig.2-36을 참고로 하여 fan의 모터속도에 따라 조절할 수 있다. Fig.2-36의 그래프에서 우변의 번호는 모터속도 선택모드의 위치를 나타내며 x축과 y축은 각각 냉각 시간과 온도를 보여주고 있다. 모터의 속도와 냉각시간에 따라 시편을 넣지 않은 냉각기 내의 공기온도와 냉각속도를 결정할 수 있다. 본 실험에서 준비한 4가지 시편은 모드 3, 5, 7, 10을 선택하여 각각 30분간 냉각하여 준비하였다.

Fig.2-37과 2-38은 각각 vapor freezing method로 냉각한 agar 막의 단면과 표면의 SEM image이다. 표면의 경우 큰 기공이나 핀홀 등이 관찰되지 않았고 표면구조가 냉각속도에 거의 영향을 받지 않는 것을 볼 수 있었다. 그러나 단면의 경우 냉각속도에 따라서 매우 큰 기공들이 생성되는데 냉각을 빨리 할수록 기공의 크기가 작아졌다. 냉각속도가 느릴수록 얼음 결정 성장이 잘 이루어져 큰 기공이 생성된 것으로 판단된다. 같은 냉각 속도일

때는 표면이 단면에 비해 더욱 치밀하고 기공이 적은 구조를 보였다. Fig.2-39는 immersion freezing method로 냉각한 agar 시편의 단면과 표면의 구조이다. Immersion freezing method에서는 표면과 단면 모두 구조가 치밀하고 큰 기공들이 발견되지 않았다.

Fig.2-40은 bentonite농도에 따른 agar 막의 표면구조 변화로서 팽윤된 상태를 그대로 반영하기 위하여 팽윤된 막을 액체질소에 함침하여 급냉한 후 구조를 관찰하였다. SEM을 통해 관찰된 바에 의하면 bentonite농도가 높을수록 작고 표면이 거칠며 둥근 입자들이 많이 관찰되었다.

Agar는 미생물이 성장하기 쉽기 때문에 미생물의 배양에 널리 쓰인다. 본 실험에서도 agar막을 물에 젖은 상태로 상온에 두었을 때, agar막 표면에 곰팡이가 생기는 것을 관찰할 수 있었다. [Fig.2-41]

Fig.2-42는 생분해성 test에서 1주(A-1), 2주(B-1), 3주(C-1) 경과된 Agar막의 사진이다. 생분해성 test 결과, 시편A(1주일 경과)에서부터, 막이 잘게 부서지고 막의 모양이 변형된 시편이 관찰되었다. Fig.2-42의 시편 A-1은 가장 변형이 덜된 것으로 물에서보다 흙 속에서 생분해가 더 빨리 진행 되었음을 알 수 있다. 이는 B-1, C-1 시편에서도 관찰되었다. 4주가 경과된 시편은 막이 잘게 부서져서 분석을 위한 채취가 불가능하였다. Fig.2-43은 흙에 묻은 agar막의 무게 감소율을 보여준다. 1주 후 채취한 시편의 평균 무게는 초기 무게의 82%이고, 2주 후에는 96%, 3주 후에는 37%, 4주후 채취한 시편의 평균 무게는 초기 무게의 9%에 불과했다.

생분해성 test를 통해 agar는 논조건의 흙과 물에서 쉽게 생분해된다는 것을 알 수 있다. 또한 생분해성 test에서 4주가 경과하여도 모든 시편을 채취할 수 있는 ethylcellulose보다 생분해가 빨리 되는 것을 알 수 있다. 따라서 한 달 이상의 용출기간을 요구하는 완효성 비료의 피복물질로는 적합치 않으며, 용출기간이 한 달 이내인 비료의 피복물질로 사용해야 할 것이다.

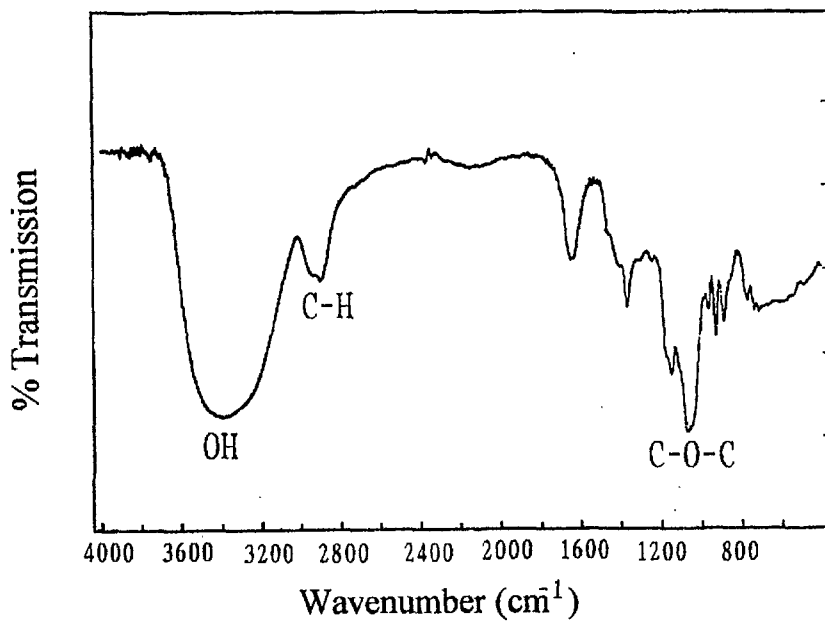


Fig. 2-31 FT-IR spectrum of agar

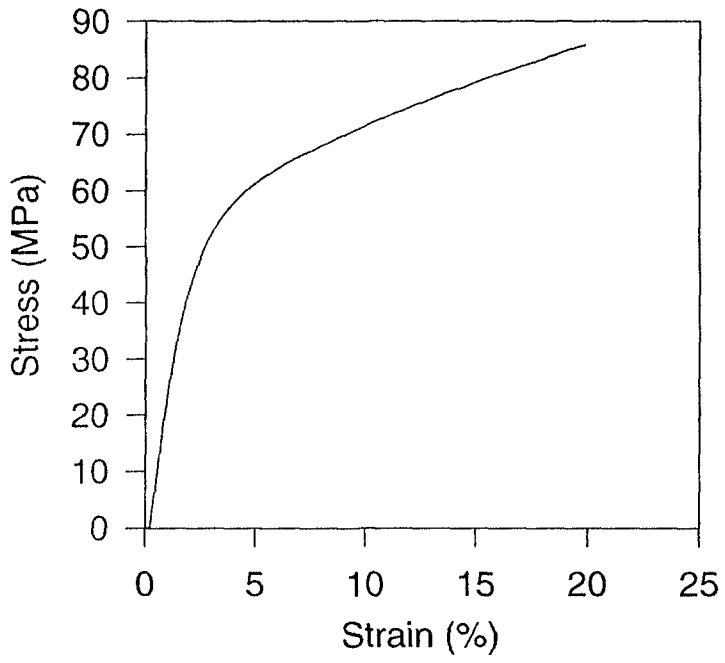


Fig. 2-32 Agar 막의 tensile stress-strain 그래프

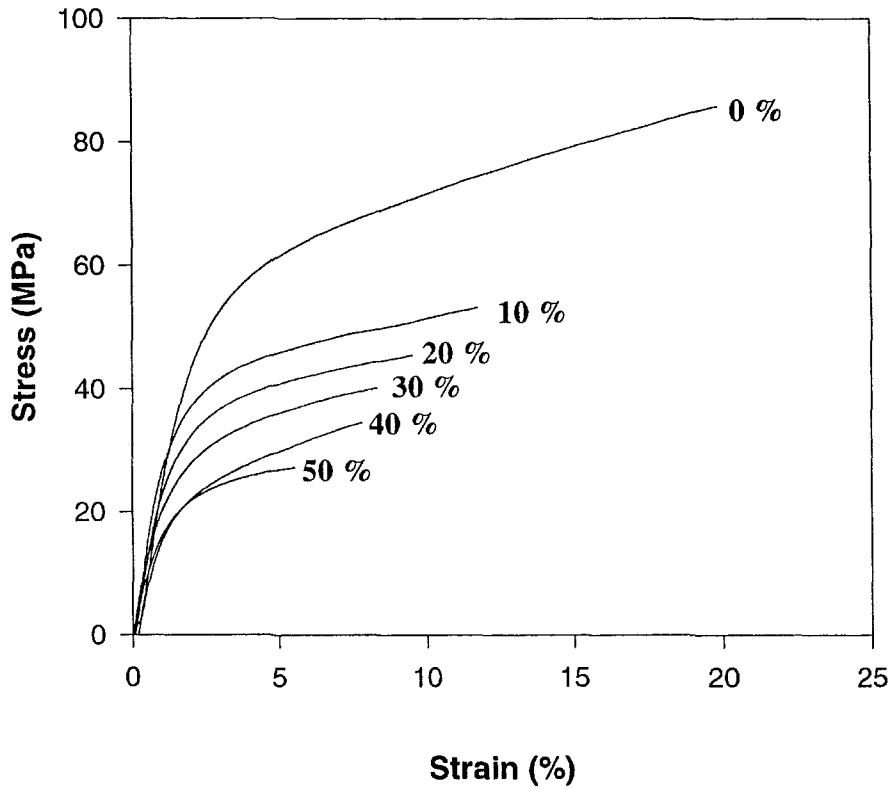


Fig. 2-33 Bentonite 함량에 따른 Agar 막의 tensile stress-strain 양상

Table. 2-4 Agar 막의 tensile test data

| Sample | Tensile modulus (MPa) | Elongation at break (%) | Stress at break (MPa) |
|--------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| Agar | 3324 | 19.85 | 85.80 |
| Agar (10% B) | 3361 | 11.73 | 53.14 |
| Agar (20% B) | 3362 | 9.52 | 45.46 |
| Agar (30% B) | 3312 | 8.32 | 40.15 |
| Agar (40% B) | 2970 | 7.84 | 34.58 |
| Agar (50% B) | 2984 | 5.55 | 27.29 |

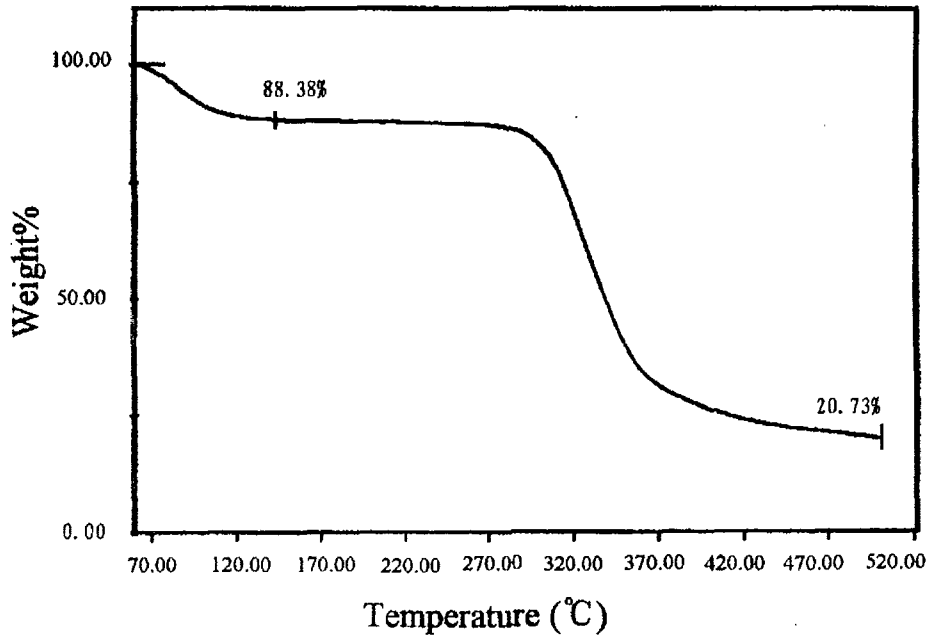


Fig. 2-34 Agar 막의 TGA data

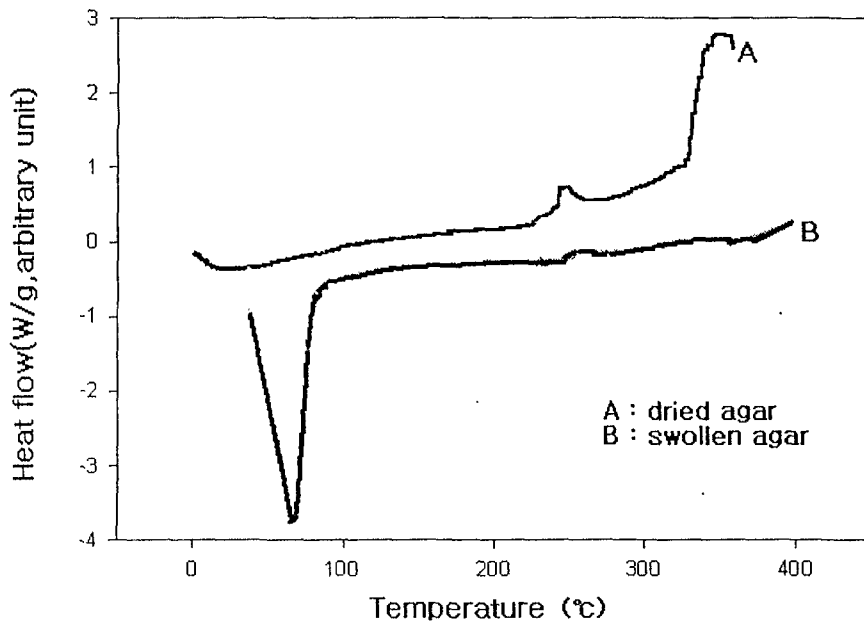


Fig. 2-35 Agar의 건조상태와 팽윤상태의 DSC

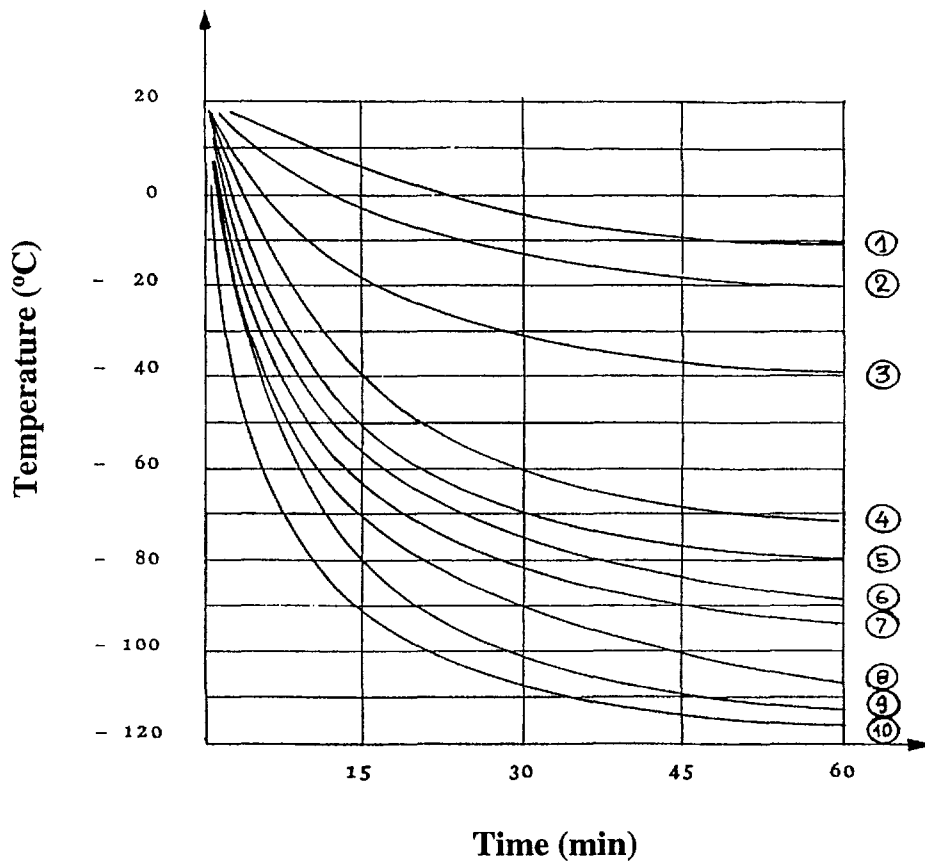
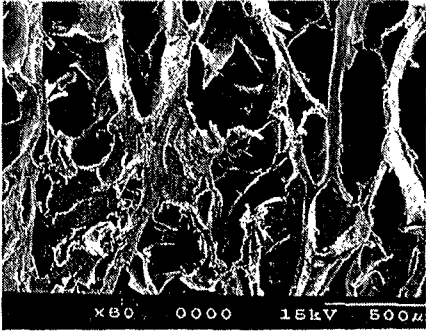
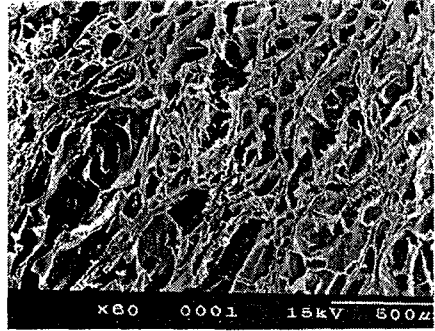


Fig. 2-36 Cooling rates of nitrogen-vapor freezer

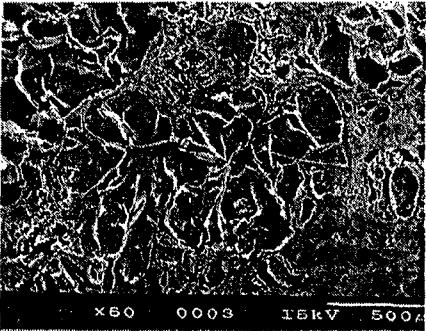
(The graph shows the temperatures obtained according to the time chosen-motor positions 1 to 10. The temperatures shown are the ambient gas temperatures at the tube or straw level.)



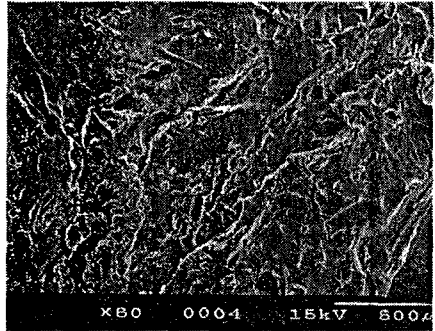
A



B



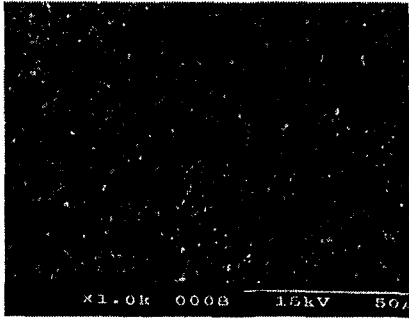
C



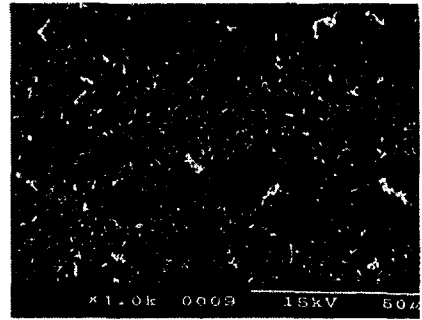
D

Fig. 2-37 Vapor freezing method로 제작한 agar 막의 단면 SEM 사진

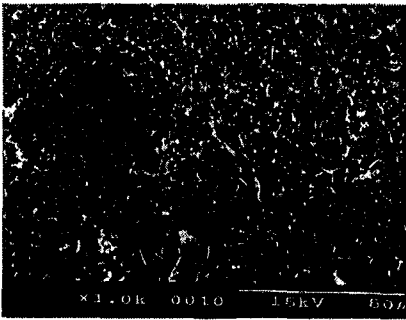
(A, B, C, D = motor position 3, 5, 7, 10, respectively.
magnification = 60)



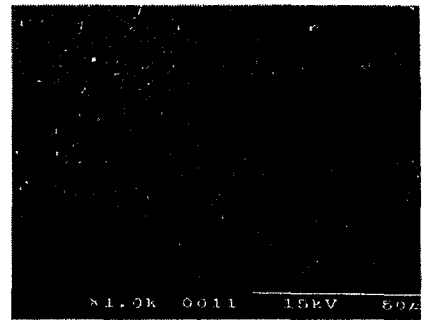
A



B



C

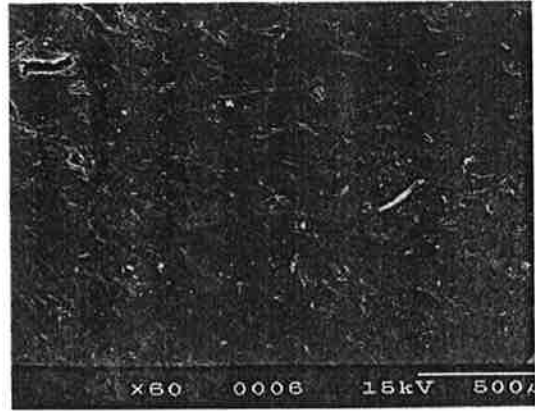


D

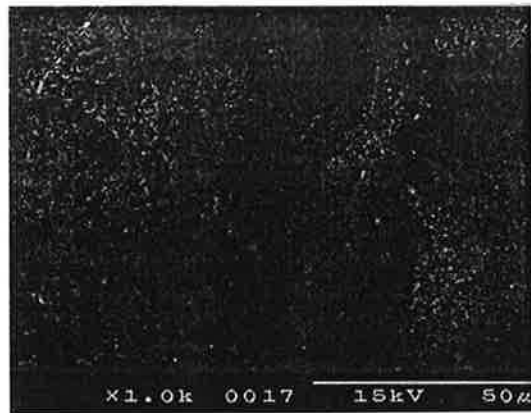
Fig. 2-38 Vapor freezing method로 제작한 agar 막의
표면 SEM 사진

(A, B, C, D = motor position 3, 5, 7, 10, respectively.

Magnification = 1000)



A



B

Fig. 2-39 Immersion freezing method로 제작한 agar 막의 SEM 사진

(A: 단면, magnification =60,

B: 표면, magnification=1000)

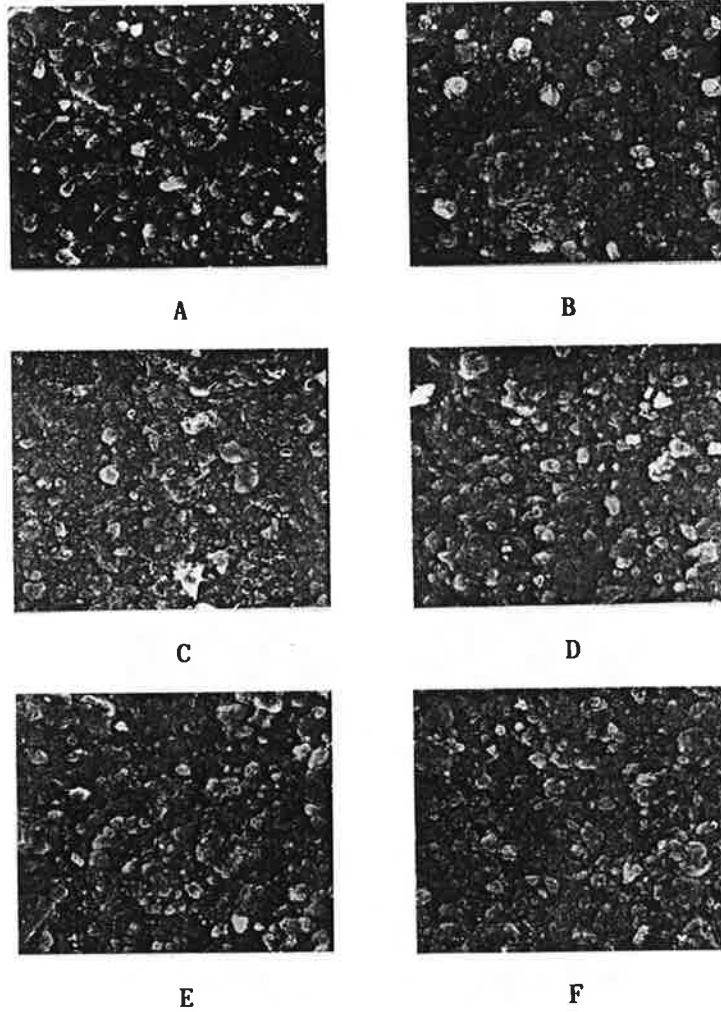


Fig. 2-40 Bentonite를 충전시켜 만든 agar 막의 표면 SEM 사진
 (Bentonite concentration of A, B, C, D, E and F is 10,
 20, 30, 40, 50 and 60% respectively, magnification=1000)

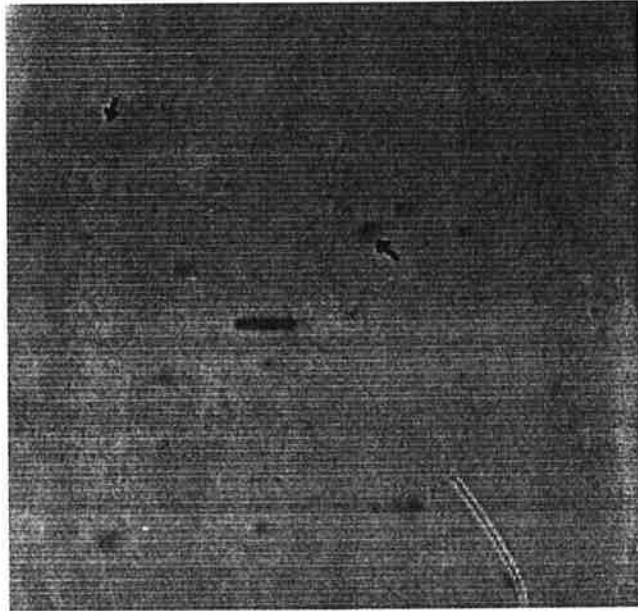


Fig. 2-41 곰팡이 판 Agar막

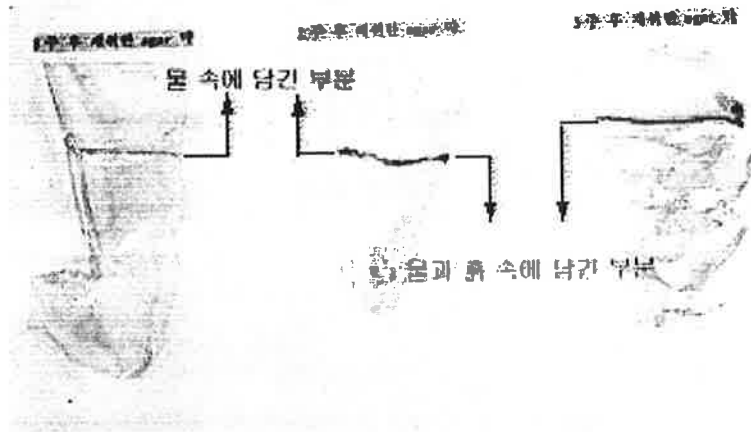


Fig. 2-42 생분해성 test 후 추출된 Agar 막

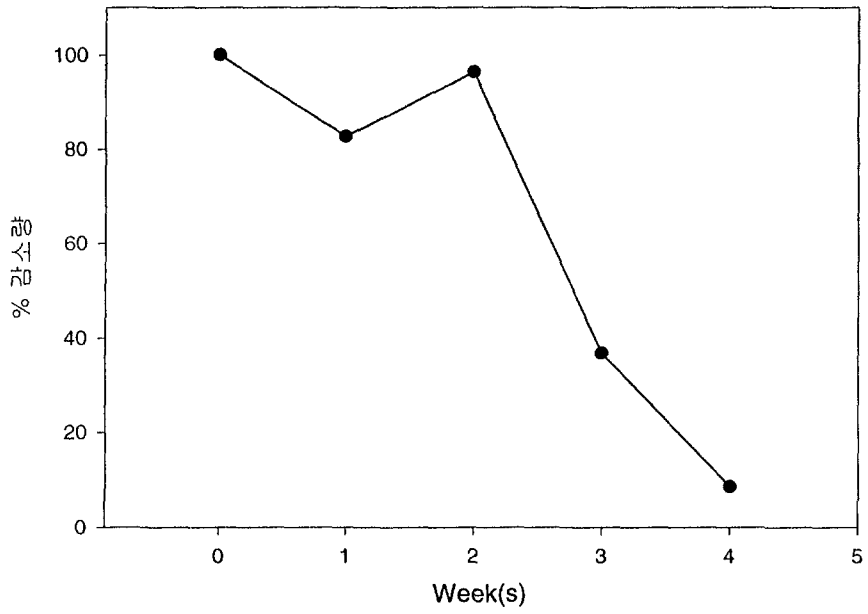


Fig. 2-43 Agar막의 생분해에 의한 무게변화

2) Ethylcellulose

Ethylcellulose의 물성을 측정하기 위해서 ethylcellulose를 ethanol 용매에 녹인 후, solvent casting 방법으로 막을 만들었다. Ethylcellulose는 ethanol에 잘 녹지 않고, 쉽게 덩어리를 형성하므로, stirring의 강도를 최대로 하고 소량씩 시간을 두고 첨가해야 한다. 제조된 막을 이용하여 diffusion test, 생분해성 test, DSC, SEM, Tensile test 등의 실험을 수행하였다.

Ethylcellulose 막의 break시 stress의 문헌값은 46~72MPa이고, 본 실험에서 제작한 ethylcellulose 막의 평균 stress 값은 46.38Mpa이다. 이 값은 polystyrene의 40MPa보다 높은 값으로 polystyrene보다 강한 물성을 가지고 있음을 알 수 있다. 하지만 85MPa값을 가지는 agar보다는 작기 때문에, 물리적 강도측면에서는 agar가 훨씬 우수하였다.

기존에 사용되고 있는 고분자 피복물질은 용출이 끝난 후에도 자연상태에 잔존하여 환경오염을 유발시킨다. 따라서 본 연구에서는 ethylcellulose의 환경친화성을 확인하기 위해 생분해성 test를 수행하였다. 생분해성 test에 사용된 흙은 실제는 흙으로써 미생물이 잘 배양된 흙이다. 생분해성 test를 는 조건에서 수행함으로써 실제로 피복비료를 만들어서 논에 시비한 경우의 생분해성을 예측할 수 있었다. 실제 논에 시비하는 경우, 일반적으로 5~10cm깊이로 시비가 되기 때문에 무게변화측정실험에서는 8cm 깊이로, tensile test, 표면변화측정실험에서는 10cm 깊이로 ethylcellulose 시편을 문었다.

Fig.2-44는 논조건의 흙에 묻은 Ethylcellulose막의 시간에 따른 무게변화를 보여준다. 실제 무게변화량의 범위가 10^{-3} g에서 10^{-4} g이고 무게변화율이 2%내외로 오차를 고려해 보았을 때, 무게변화는 거의 없다고 볼 수 있다. 또한 미생물의 부착, 번식이나 탄소 고정 미생물의 활동에 의한 탄소 고정등에 의한 무게 증가는 생분해에 의한 무게 감소를 상쇄할 수 있기 때문에, 아래와 같이 무게 변화율이 극히 작을 경우에는 무게 변화로 생분

해의 유무를 확인할 수 없다.

하지만 4주간 각 주마다 채취한, 논조건의 흙과 물에 묻어둔 막의 tensile test data를 살펴보면 시간이 지남에 따라 ethylcellulose 막의 물리적 강도가 감소하는 것을 관찰할 수 있다. Fig.2-45는 생분해성 test에 의한 ethylcellulose막의 break시 stress 변화 양상을 보여주고 있다. 생분해성 test에 사용된 시편의 평균 stress 값이, 흙에서는 39MPa에서 3Mpa로 감소하였고, 물에서는 20MPa에서 2MPa로 감소하였다. 흙에서는 비교적 일정한 속도로 stress값이 감소하였고, 물에서는 처음 1주시점까지 평균 stress 감소 속도가 가장 컸고 시간이 흐르면서 평균 감소 속도가 줄어들어 4주 시편의 평균 감소 속도가 가장 작았다.

Fig.2-46은 시간이 경과하면서 각각 흙과 물에서 시편의 표면 변화를 보여준다. SEM 사진 A는 흙에 묻었던 시편 중 1주 후에 채취한 것으로 막 표면에 금이 가고 pinhole이 생기는 등의 표면 변화를 보였다. SEM 사진 B는 물에 잠겨있던 시편 중 1주 후에 채취한 것으로 A와 마찬가지로 막 표면의 변화를 보이고 있으나 A에 비해 그 변화의 정도는 작았다. SEM 사진 C는 흙에 묻었던 시편 중 2주 후에 채취한 것으로 막 표면 변화를 관찰할 수 있다. SEM 사진 D는 물에 잠겨있던 시편 중 2주 후에 채취한 것으로 미세한 변화만 볼 수 있다. Tensile test 결과로 비추어 보았을 때, SEM 사진 C, D가 A, B보다 더 많은 변화를 보일 것으로 예측한 것에 비해 이는 의외의 결과로 생각된다. 이는 시편 A, B, C, D 등이 각 조건의 시편의 변화를 대표하지 못하거나, 시편의 변화의 폭이 다양하고 일정한 경향성을 띠지 못하는 것으로 그 원인을 추정할 수 있으나, 정확한 원인을 알기 위해서는 추가의 실험이 필요하다. 본 연구에서는 SEM을 통해 ethylcellulose의 생분해성을 다시 확인하였다.

Fig.2-47은 생분해성 test 전 시편의 DSC data(B)와 흙에 묻었던 시편 중 3주 후에 채취한 것의 DSC data(A)이다. 흙에 3주간 묻었던 시편은 27 0°C 부근에서 새로운 peak를 관찰할 수 있었다. 이 peak는 생분해에 의해

생성된 물질의 peak로 추정된다.

이상과 같이 무게, break 시 stress, 막 표면, DSC 등의 변화를 통해 ethylcellulose의 생분해에 관한 데이터를 얻을 수 있었다. 앞에서 열거한 실험 방법 중, Tensile test는 시간에 따라 stress의 감소경향을 보여줌으로써, 무게변화, 막 표면변화, DSC 등의 방법에 비해 쉽게 생분해 정도를 파악할 수 있었다.

생분해성을 측정하기 위해서는 무기탄소량 측정등의 분석을 하여야 하나, 이들 분석은 실험조건이 까다롭고 분석 방법이 복잡하여 시간을 요한다. 본 연구에서 선택한 방법들은 정량적인 분석결과를 제시하지 못하지만 간단한 방법으로 쉽게 정성적인 분석과 간단한 정량분석을 할 수 있었다.

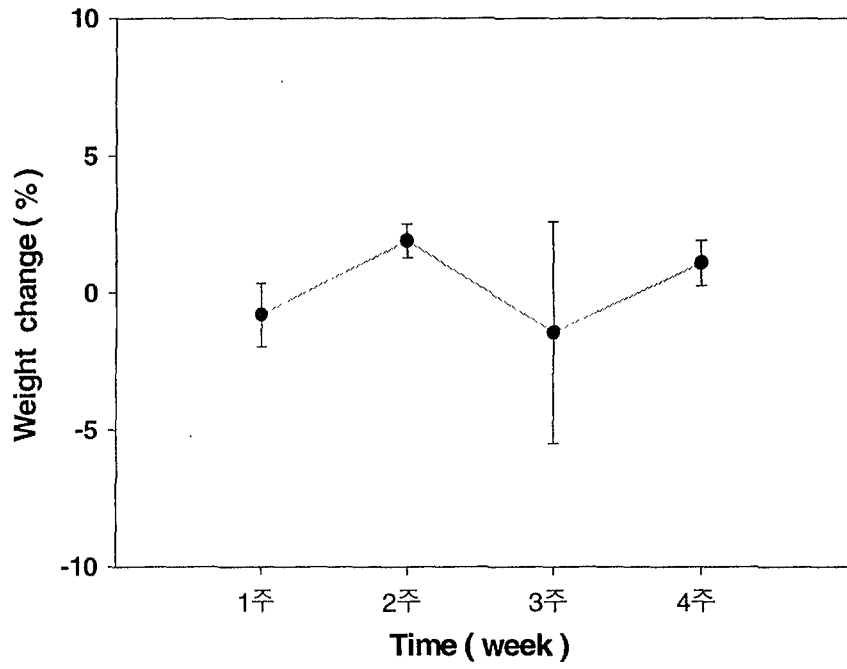


Fig. 2-44 생분해에 의한 Ethylcellulose막의 무게 변화

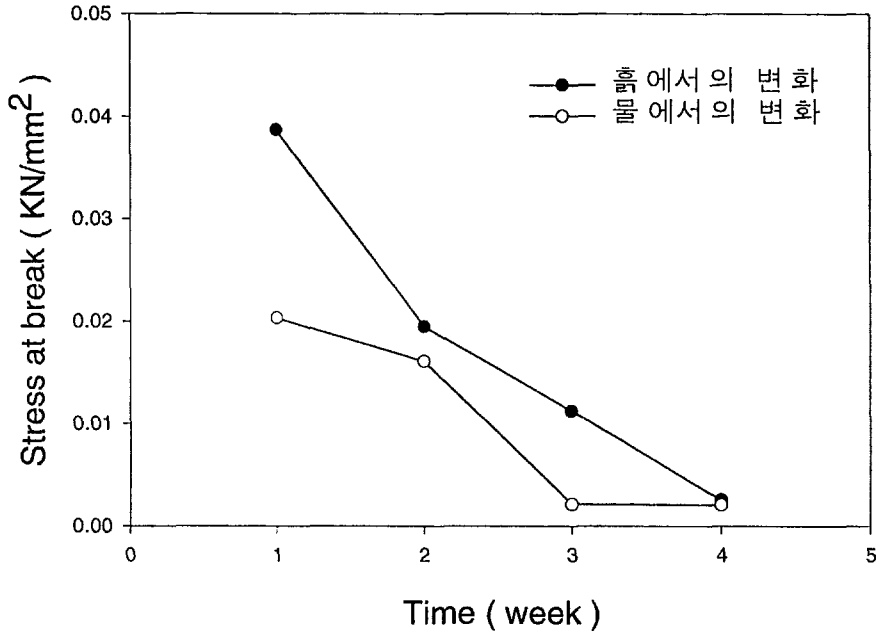
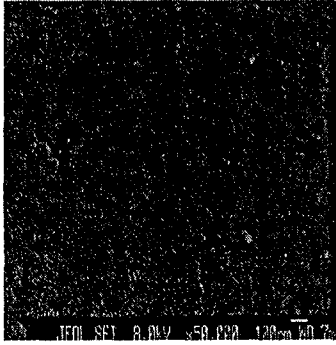
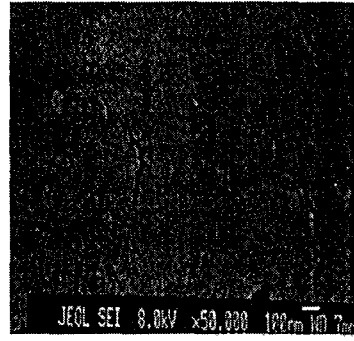


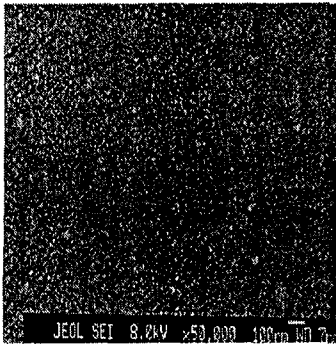
Fig. 2-45 생분해에 의한 ethylcellulose 막의
Stress at break 변화 양상



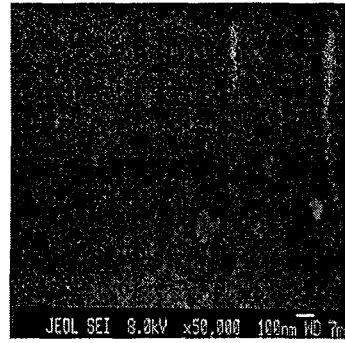
(A) 1주후 흙



(B) 1주후 물



(C) 2주후 흙



(D) 2주후 물

Fig. 2-46 생분해에 의한 ethylcellulose 막의 표면 변화(SEM)

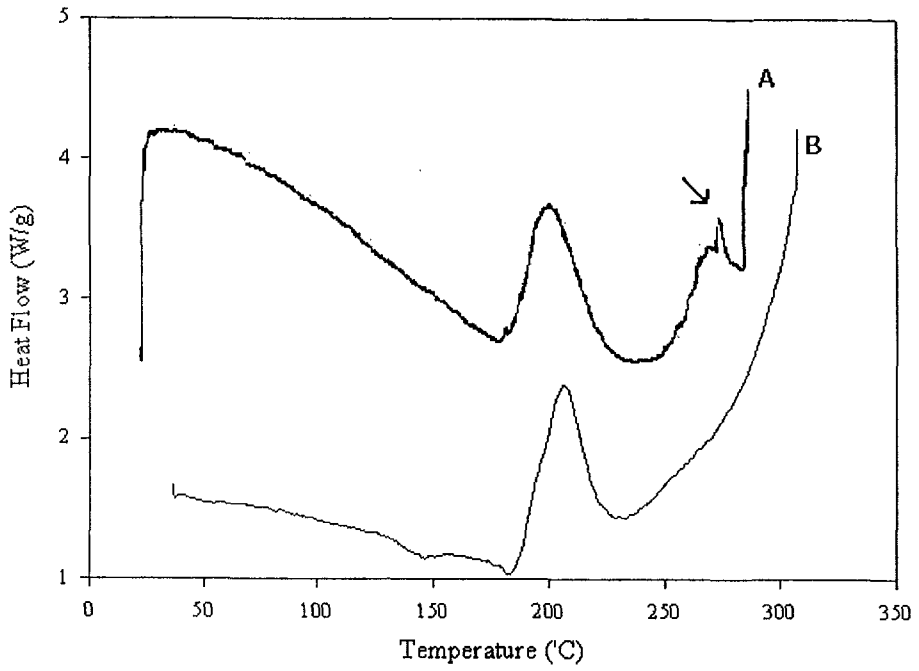


Fig. 2-47 생분해에 의한 Ethylcellulose막의 물성 변화 (DSC)

A : 생분해성 test 3주 경과 (흙, 상온)

B : 생분해성 test 전

3. 확산계수 측정 및 용출량 예측

가. Latex 막과 agar 막의 확산계수 및 분리계수 측정

(주) 조비의 Geon latex 막과 본 연구에서 선정한 agar 막에 대하여 확산장치(Fig.2-18)를 이용하여 30℃에서 각각의 확산계수를 구하였다.

확산계수 측정에 앞서 식(2-46)을 이용하여 막의 분리계수를 측정하였다. 측정된 Geon latex와 agar의 분리계수는 각각 0.98과 1.07로 거의 1.0에 가까운 값을 보였다. Fig.2-48은 Geon latex의 요소용출 실험의 결과이다. 막의 두께는 0.0275mm이며 donor cell의 요소농도는 300g/L였다. Fig.2-49는 10wt%인 agar sol로 만든 두께가 0.70, 1.24, 0.69, 0.67mm인 네 가지 agar 막 시편에 대하여 행한 요소의 확산실험 결과이다. 위의 실험을 바탕으로 정상상태법을 이용한 확산계수 계산을 부록에 소개하였으며 latex와 agar 막의 요소확산 실험에 있어서 실험조건, 확산계수 및 분리계수에 대한 데이터는 Table 2-5에 정리하였다.

Agar 막의 경우 agar sol의 농도를 달리하여 막을 제조하였을 때 확산계수의 차이를 살펴보았다. 농도가 3, 5, 7, 10wt%인 agar sol을 이용하여 agar gel을 만들고, 이를 건조하여 agar 막으로 만든 후 농도에 따른 확산계수의 변화를 관찰하였다. Fig.2-50에 나타낸 바와 같이 agar sol 농도에 따른 확산계수의 변화는 거의 없는 것을 알 수 있다.

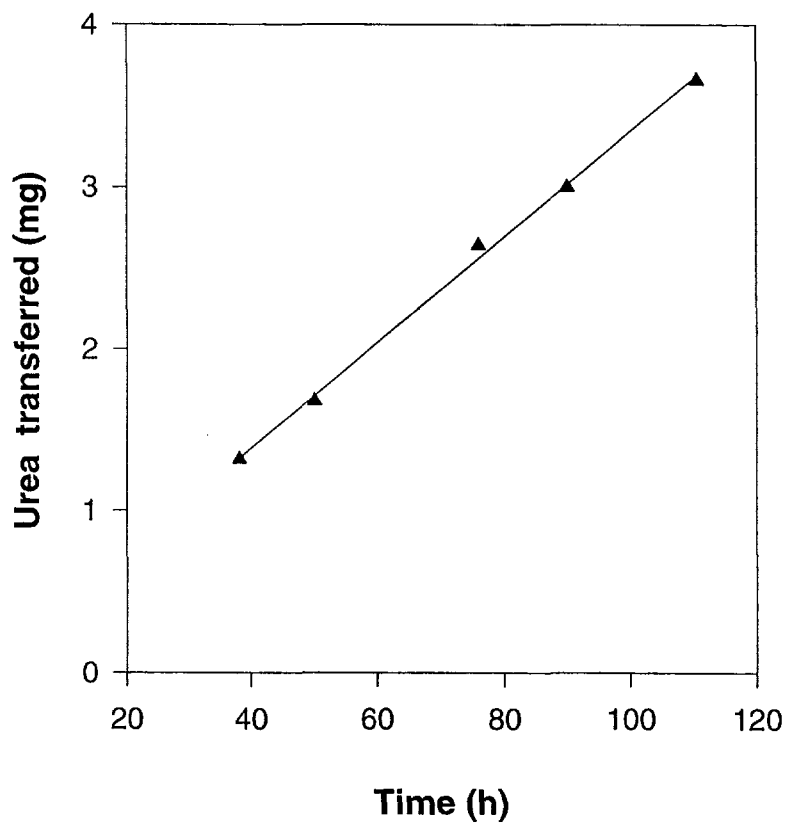


Fig. 2-48 Diffusion curve of urea through Geon-latex membrane at 30°C (membrane thickness = 0.0275mm)

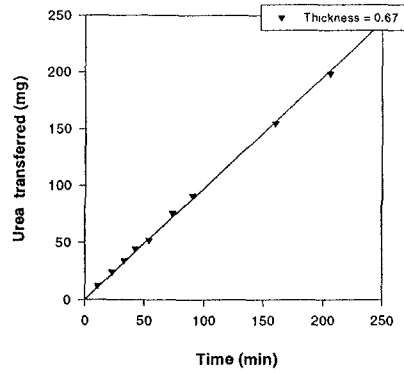
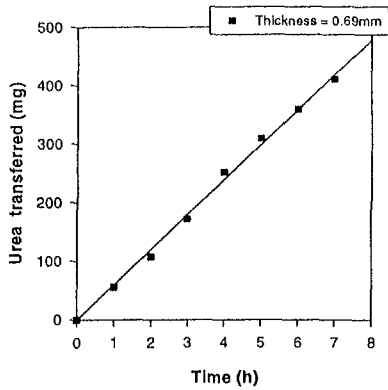
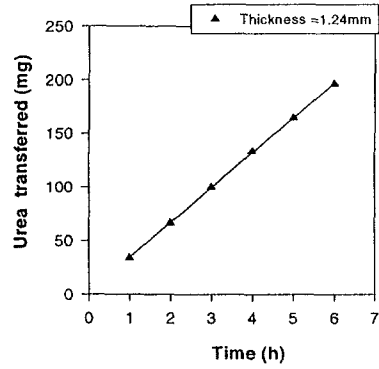
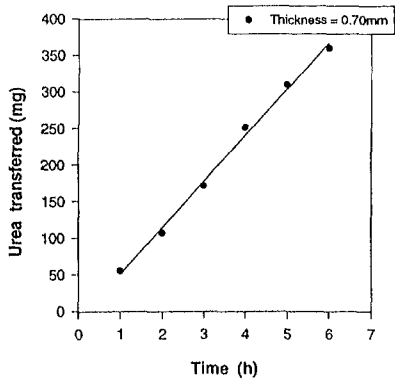


Fig. 2-49 Diffusion curves of urea through agar membrane varying with membrane thickness at 30 °C

Table. 2-5 Experimental data of the urea diffusion test
at 30°C (Agar sol conc. = 10wt%)

| Sample Parameter | Geon latex | Agar 1 | Agar 2 | Agar 3 | Agar 4 |
|---|---------------|--------|--------|--------|--------|
| Diffusion temperature(°C) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Diffusion Area (cm ²) | π | π | π | π | π |
| Initial conc. of donor cell (g/L) | 300 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Initial conc. of acceptor cell (g/L) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Membrane thickness (mm) | 0.0275 | 0.70 | 1.24 | 0.69 | 0.70 |
| Volume of one side cell (mL) | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| Partition coefficient | 0.98 | 1.07 | 1.07 | 1.07 | 1.07 |
| Diffusion coefficient (cm ² /s) | 2.731 | 1.246 | 1.205 | 1.215 | 1.150 |

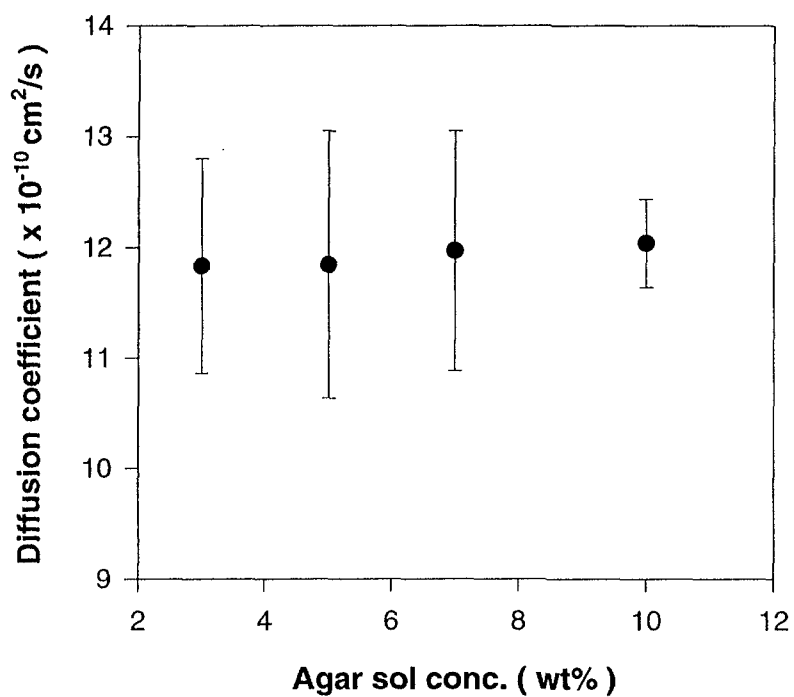


Fig. 2-50 Effect of initial agar sol concentration on urea diffusion coefficient at 30°C

1) 확산계수에 대한 온도의 영향

비료 용출 속도의 온도의존성을 식물의 생리활성에 가깝도록 하는 것은 비료의 효율을 높이는 데 매우 중요하다. 보통 비료의 온도의존성은 Q_{10} 으로 나타내는 데 이는 온도가 10°C 상승할 경우의 용출 속도 촉진율을 의미한다. 피복비료제조에 있어서 식물의 생리활성($Q_{10} = 2$)에 맞도록 용출량을 조절하는 것이 필요하다. 피복재 자체의 온도의존성이 식물의 생리활성을 만족시키지 못할 경우 충전재 등을 사용하여 이를 조절할 수도 있다. 본 실험에서는 agar 막의 온도에 따른 확산계수의 변화를 살펴보았다. Fig.2-51은 agar 막에 대하여 10, 20, 30, 40°C 에서의 확산계수 변화를 보여주는 데 10°C 일 때 $7.27 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ 에서 40°C 일 때 $1.405 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ 까지로 증가하는 경향이 있다. Agar 막의 경우는 벼의 생장 기간중 논의 물의 온도에 해당되는 $10^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 범위에서 온도에 따라 용출량의 변화가 있으며, 생리활성에 맞도록 충전재 등을 부가적으로 첨가하는 방향으로 용출속도를 조절할 수 있을 것이다.

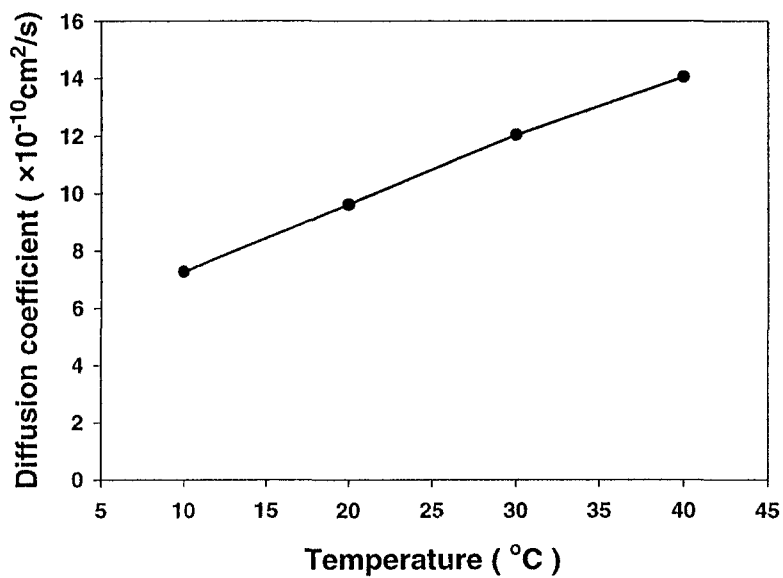


Fig. 2-51 Relationship between the diffusion coefficient of urea through agar gel membrane and diffusion temperature

2) 충전제 함량에 따른 확산계수 변화

비용의 절감과 용출량의 조절등을 위해서 피복재료에 충전물을 넣어 주는 경우가 많다. 본 실험에서는 agar 막에 bentonite를 충전시켜 확산계수의 변화를 살펴보았다. 앞선 실험을 통해서 agar sol의 농도가 agar 막의 확산계수에 미치는 영향이 거의 없는 것은 확인되었다. 따라서 충전물의 농도에 대해 언급할 때는 용매인 물의 양은 고려하지 않고 다만 agar 분말과 bentonite 분말의 무게비에 따라 농도를 나타내기로 한다. 예를 들어 bentonite 함량이 30%인 agar 막이라면 agar 분말과 bentonite의 무게비를 7:3으로 하여 만든 막이 된다. Fig.2-52는 10, 20, 30, 40℃의 실험온도에서 bentonite 함량에 따른 확산계수의 변화를 보여준다. Bentonite가 많이 충전 될수록 다소 확산계수가 커지는 경향을 보이게 되며 이는 피복재료의 용출량에도 차이를 가져올 수 있다. 다만 충전제로 인한 용출량의 변화보다도 온도에 의한 변화가 더욱 큰 것을 알 수 있다. Bentonite의 막형성 능력을 살펴보면 약 60wt%가 되어도 막을 만드는 데에 큰 문제가 없지만 약 70% 이상이 되면 막형성이 곤란한 것으로 관찰되었다. 따라서 bentonite 농도를 높여서 피복을 하게 되면 제조비용을 상당히 낮추는 효과를 기대할 수 있다.

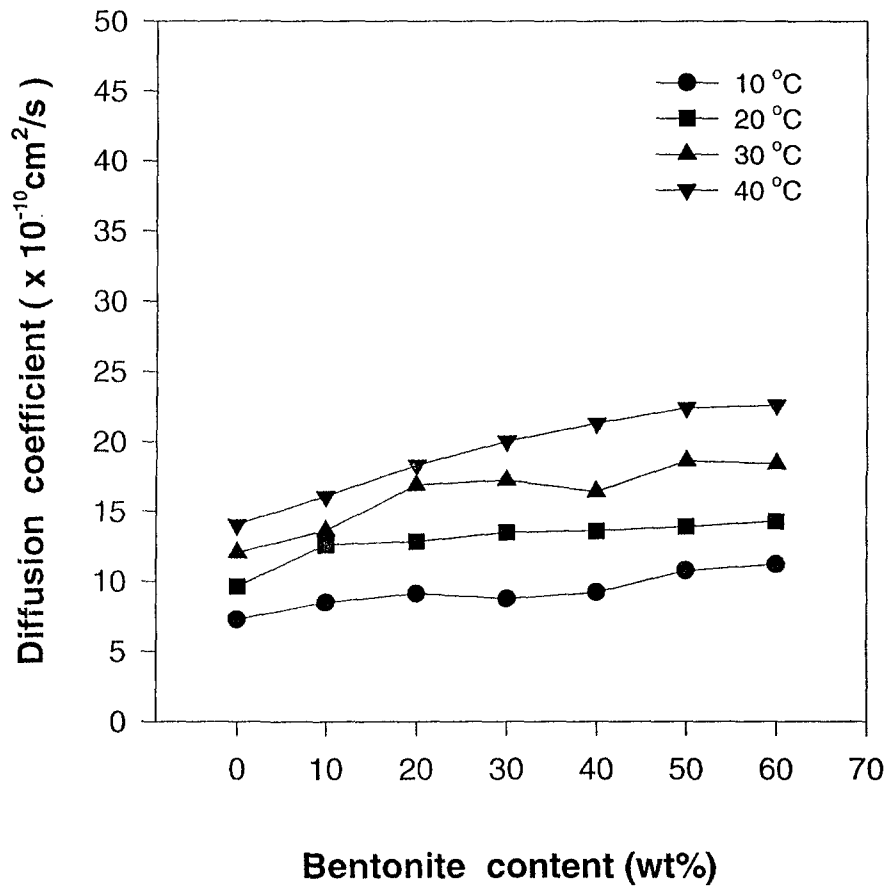


Fig. 2-52 Effect of bentonite content on diffusion coefficient

나. Ethylcellulose막의 확산계수 측정

용출 Model을 이용하여 ethylcellulose의 용출양상을 예측하기 위해, 우선 ethylcellulose의 확산계수를 구하였다. 확산계수를 구하기 위해 Fig.2-18의 확산장치를 이용하여 30℃에서 실험을 수행하였다. Ethylcellulose 막의 두께는 vernier calipers를 사용하여 막의 여러 부분을 측정 한 후, 평균값을 확산계수 계산에 사용하였다. 막은 ethanol : ethylcellulose = 10(mL) : 1(g) 의 비율로 solvent casting 방법으로 만들었다.

Ethylcellulose막의 확산계수 측정실험의 실험조건, 정상상태에서의 용출속도, 확산계수등에 대한 data를 Table 2-6에 정리하였다. C_1 은 donor cell의 요소농도이고, C_2 는 acceptor cell의 요소농도이다. C_1 은 0.650g/ml로 포화농도이고 C_2 는 0g/ml 이다.

Ethylcellulose 막은 제조시 막의 두께나 막의 porosity가 일정치 못하고 다양한 값을 갖기 때문에, 많은 확산계수 측정실험을 통해 구한 확산계수값들 중에 대표값에 해당하는 두 data를 임의로 EC1, EC2로 하였다. EC1과 EC2는 ethanol : ethylcellulose = 10(mL) : 1(g) 의 비율로 solvent casting 방법으로 만든 막이다. 정상상태일 때 확산속도는 EC2가 EC1보다 작은 값을 가졌는데, 이는 EC1이 EC2에 비해 확산이 더 용이한 porous한 구조를 가졌기 때문인 것으로 예측된다.

위의 실험을 바탕으로 정상상태법을 이용한 확산계수 계산의 예를 부록에 소개하였다.

Table 2-6. Experimental data of the urea diffusion test at 30°C

| Sample Parameter | EC 1 | EC 2 |
|--|----------------------------|----------------------------|
| $C_1 - C_2$ (g/mL) | 0.650 | 0.650 |
| 막의 두께 (mm) | 0.17 | 0.23 |
| 막의 단면적 (cm ²) | π | π |
| dQ/dt at steady state (g/min) | 9.404 $\times 10^{-7}$ | 5.335 $\times 10^{-7}$ |
| Diffusivity (cm ² /min) | 7.8289 $\times 10^{-9}$ | 5.9718 $\times 10^{-9}$ |
| 90% 용출에 걸리는 시간 (코팅 두께 : 0.02 mm) | 약 15 일 | 약 20 일 |

다. 모델식을 통한 요소 용출량 예측

1) 용출량 예측을 위한 조건 및 가정

구형의 피복요소가 용출할 때 초기에는 막내의 농도가 포화상태로 상당 기간 유지되므로 일정한 속도로 용출되어 나온다고 할 수 있다. 그 후 막내의 농도가 포화농도를 지나 농도가 점점 감소하게 되면 용출속도 또한 감소하게 된다. 위의 가정하에 용출양상을 t_s 를 기점으로 두 단계로 구분할 수 있다. 여기서 t_s 란 막내의 농도가 포화농도를 벗어나는 시간을 가리킨다. 따라서 $t \leq t_s$ 와 $t > t_s$ 의 두가지 기간을 구분하여 용출량을 예측하였다. 그리고 계산을 단순화하기 위하여 초기에 막과 막내 그리고 막외의 농도가 평형에 도달하기까지 소요되는 시간은 계산에서 제외하였다. 이상의 가정을 토대로 (주)조비의 Geon-latex, Agar, Ethylcellulose로 요소를 피복하였을 경우의 시간에 따른 용출량을 각각 예측하였다.

계산에 필요한 가정 및 조건은 Table 2-7에 정리하였다. 요소의 밀도는 문헌을 참고하였으며 코팅두께는 Geon-latex의 경우 0.02mm, agar의 경우 0.4mm, 0.6mm, 0.8mm, ethylcellulose의 경우 0.02mm, 0.03mm, 0.04mm, 0.05mm로 임의로 정하고 각각의 경우에 대하여 용출량을 예측하였다.

Table 2-7. 피복비료의 용출량 예측을 위한 계산조건 및 가정

| | |
|----------------------|---|
| 요소의 밀도 | 1.335 g/cm ³ |
| 요소의 물에 대한 포화농도 (30℃) | 0.652 g/cm ³ |
| 막의 분리계수 | 1.0 |
| 가 정 | <ol style="list-style-type: none"> 1. 하나의 구형 피복요소를 30℃의 100mL 증류수에 넣는다. 2. 요소는 완전한 구형이며 피복막의 두께는 균일하다. 3. 용출과정에서 film의 swelling 이나 shrinking 으로 인한 두께의 변화는 없다. 4. 용출도중 막에 pin hole이 생기거나 균열 및 파열이 발생하지 않는다. 5. 용출은 처음부터 time lag이나 burst time 없이 정상상태로 일어난다. |

2) Latex 막과 Agar 막

Fig.2-53은 직경 2mm의 요소를 0.02mm 두께의 latex로 피복하였을 때를 가정하여 시간당 용출량을 보여주고 있다. 모델식에 의한 계산 결과 초기 질량의 51.2%가 용출될 때까지 정상상태 속도로 29일간 방출한 후 73일이 지나면 초기 질량의 90%를 방출되는 것으로 예측됐다. Fig.2-54에는 직경 2mm의 요소를 latex로 피복하였을 때 피복막의 두께에 따른 시간별 용출 변화량을 나타내었다. 피복막이 두꺼울수록 용출이 느리게 일어나므로, 필요한 용출 기간에 따라 피복막의 두께를 조절하여 용출을 조절할 수 있다. 그러나 장기간의 용출을 위해 피복막을 두껍게 하려면 그 만큼의 추가 비용이 들기 때문에 경제성 여부를 고려하여 피복막 두께를 결정하여야 한다. Fig.2-55는 2mm 직경의 요소를 latex로 피복할 경우 피복재의 요소에 대한 무게비(피복물질의 질량÷요소의 질량)에 따라 80%의 요소가 용출되는데 걸리는 시간을 나타내었다.

본 연구에서 피복대상물질로 선정된 agar에 대해서도 용출량을 계산하였다. Agar 막의 확산계수는 $1.2 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ 로 하였다. Fig.2-56은 직경 2mm의 요소를 0.2mm 두께의 agar로 피복하였을 경우 예상되는 용출량이다. Agar막으로 피복한 요소의 경우 정상상태 속도로 7일간 방출한 후 19일이 지나면 초기 질량의 90%를 방출하는 것으로 예상되었다. Fig.2-57은 직경 2mm의 요소를 agar 막의 두께를 달리하여 피복했을 때 예상되는 시간당 용출량이다. 용출량의 계산에는 부록에 첨부하여 참고하도록 하였다.

Fig.2-58은 (주)조비에서 시판하고 있는 Geon-latex로 피복한 비료의 30°C에서의 실제 용출량이다. 비료 10g을 100mL의 물을 채운 용기에 담아 시간당 용출량을 구하였다. 용출 후 피복재의 질량을 조사한 결과 비료의 7.3%에 해당하는 질량을 가지고 있었다. 실제 용출량을 측정된 결과 80% 용출에 약 46일이 소요된 것으로 조사되었다. 피복재의 무게비에 따른 비료용출량을 예측한 Fig.2-55와 비교하면 거의 유사한 결과를 얻었음을 알 수 있다. 다만 실제 용출의 경우 초기 용출이 매우 적고 느리게 일어나며

용출 후반부에도 속도가 느리므로 전체적으로 S자 형태의 곡선을 그리고 있다. 초기 용출량에는 예측치와 거리가 있으나 전체적으로 잘못된 예측시 임이 증명되었다.

3) Ethylcellulose 막

확산 실험을 통해 구한 확산계수를 이용하여 직경 2mm의 요소를 0.02mm, 0.03mm, 0.04mm, 0.05mm 두께로 피복하였을 때를 가정하여 용출양상을 예측하였다. 모델식에 의한 계산 결과 urea의 초기 질량의 90%가 용출될 때까지 걸리는 시간을 Table 2-8에 정리하였다. 지름이 2mm인 urea에 0.02mm의 두께로 ethylcellulose를 코팅하였을 때, 90%가 용출되는 데 걸리는 시간은 확산계수가 $7.8278 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{min}$ 인 경우에는 15일, 그리고 확산계수가 $5.9718 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{min}$ 인 경우에는 20일로 예측되었다.

Fig. 2-59와 Fig. 2-60은 직경 2mm의 요소를 ethylcellulose로 피복하였을 때 피복막의 두께에 따른 시간별 용출양상을 보여주고 있다. 피복막이 두꺼울수록 용출이 느리게 일어나므로 용출 목적에 따라 피복막의 두께를 조절하여 용출을 조절할 수 있다.

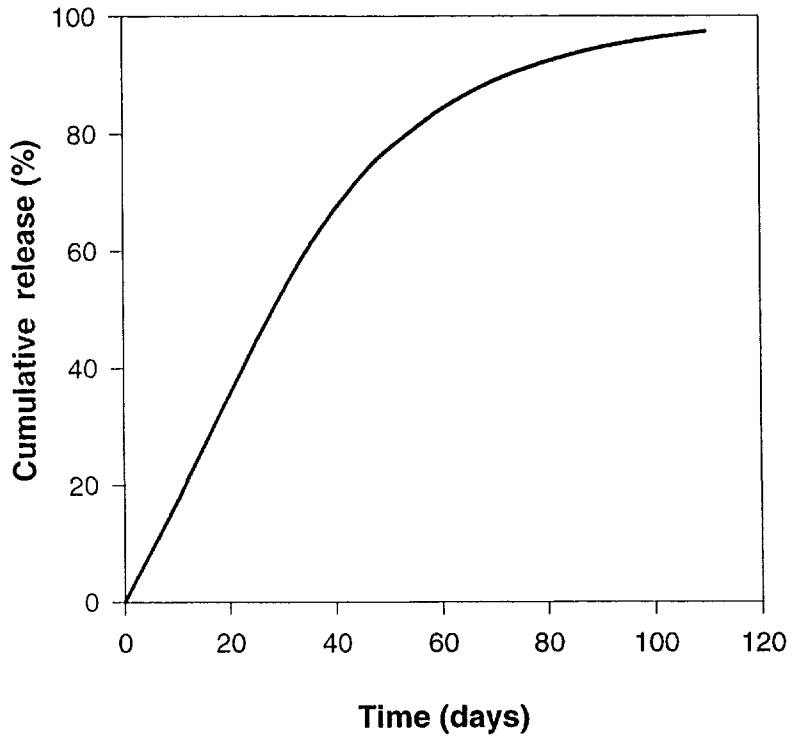


Fig. 2-53 Model prediction about cumulative release of
Geon-latex coated urea
(Urea ball diameter = 2.0 mm,
coating thickness = 0.02 mm)

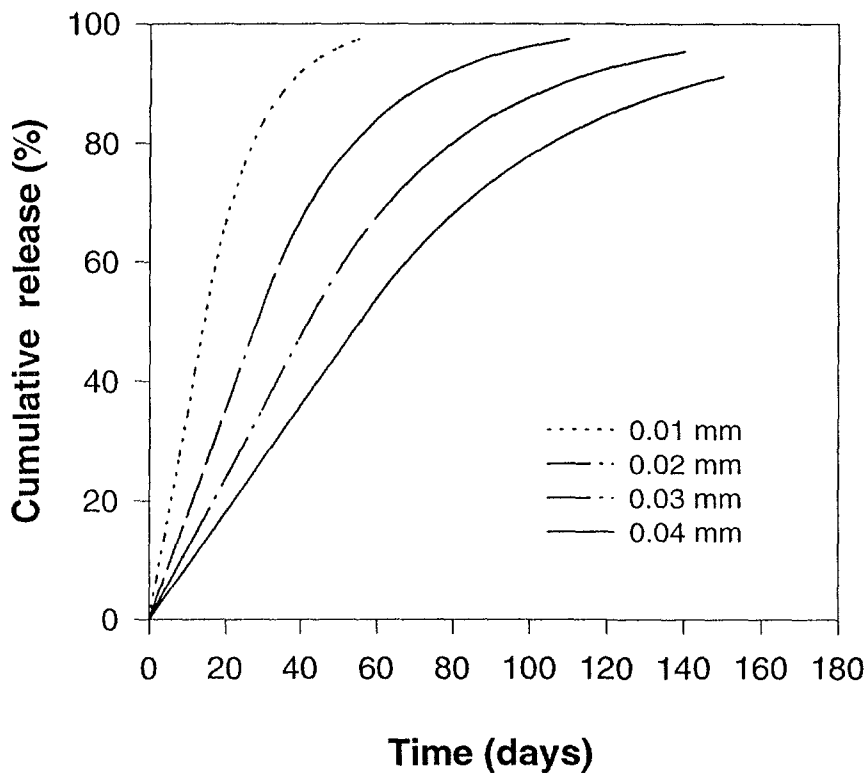


Fig. 2-54 Model prediction about cumulative release of Geon-latex coated urea based on different coating thickness (Urea ball diameter = 2mm)

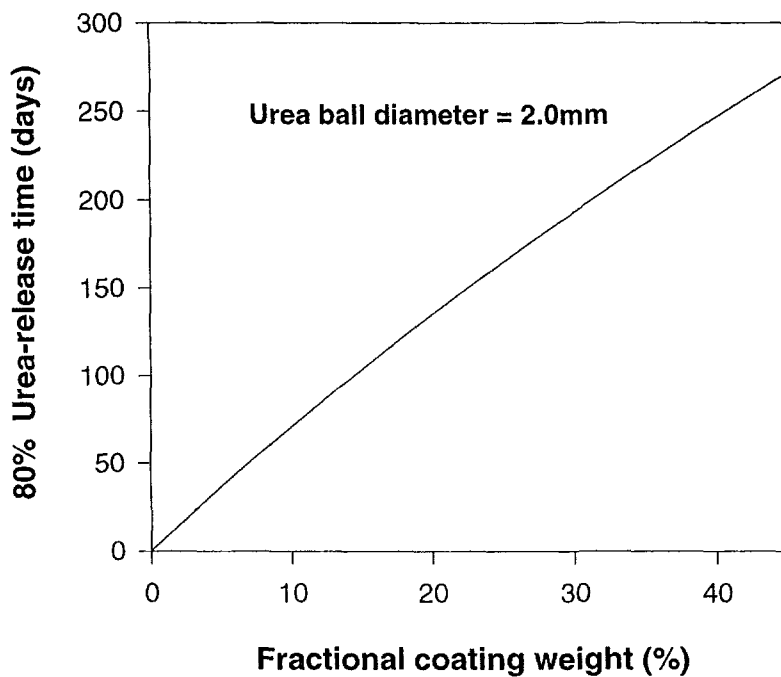


Fig. 2-55 80% urea release time versus fractional coating weight %

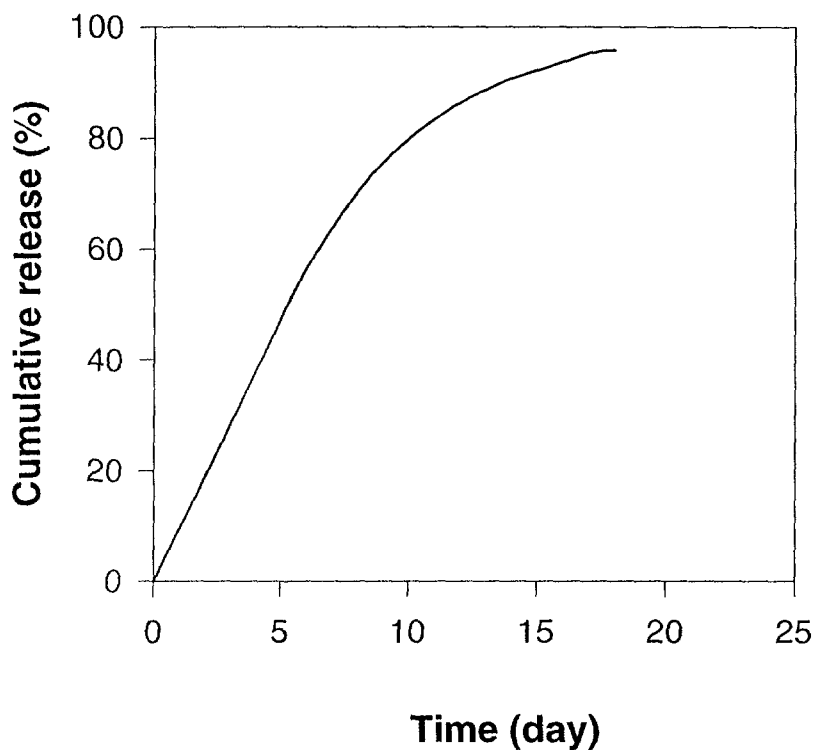


Fig. 2-56 Model prediction of cumulative release of
Agar-coated urea

(Urea ball diameter = 2mm, Coating thickness = 0.2mm,

Diffusivity = $7.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$)

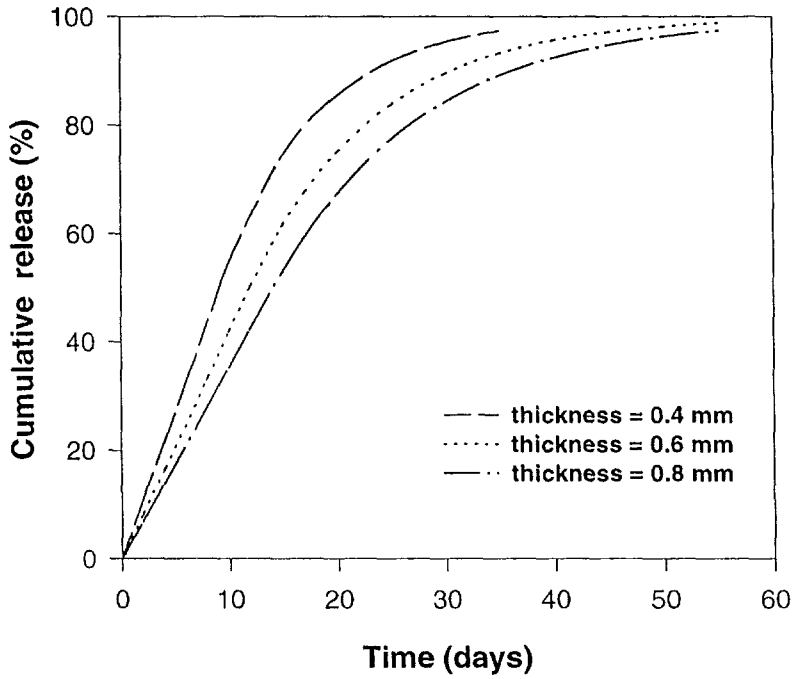


Fig. 2-57 Model prediction of cumulative release of
 Agar coated urea
 (urea ball diameter = 2mm , diffusivity = $7.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$)

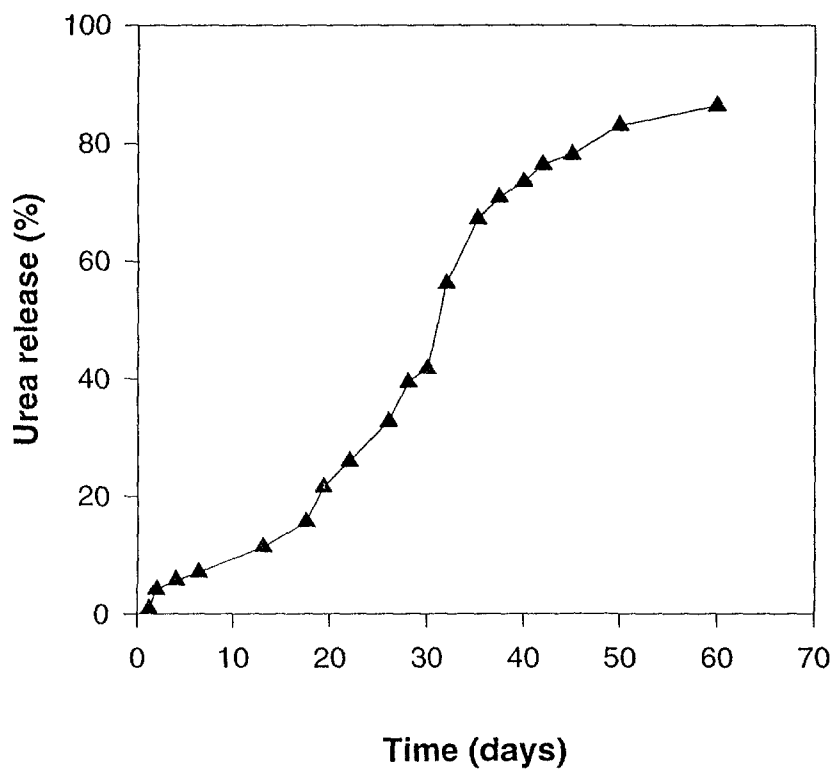


Fig. 2-58 Urea release from Geon-latex coated urea with 7.3% coating wt% at 30°C

Table 2-8. Model을 통해 예측된 Ethylcellulose의 90% 용출에 걸리는 시간

| 피복막 두께 Diffusivity (mm) (30°C)(cm ² /min) | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.05 |
|--|------|------|------|------|
| 7.8289×10^{-9} | 15 일 | 23 일 | 30 일 | 37 일 |
| 5.9718×10^{-9} | 20 일 | 30 일 | 40 일 | 49 일 |

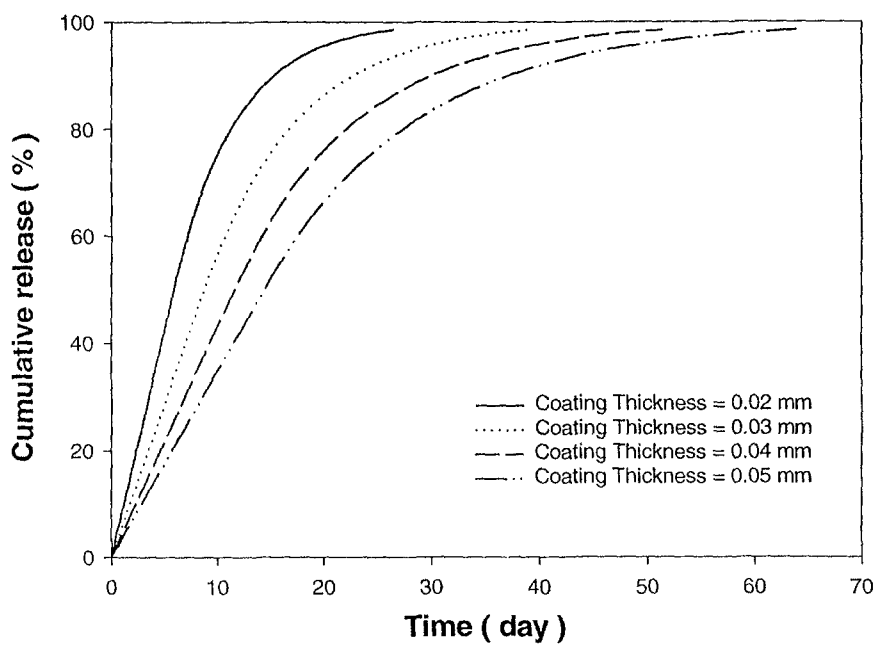


Fig. 2-59 Model prediction of cumulative release of EC-coated urea.

(urea ball diameter = 2mm, diffusivity = $7.8289 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{min}$)

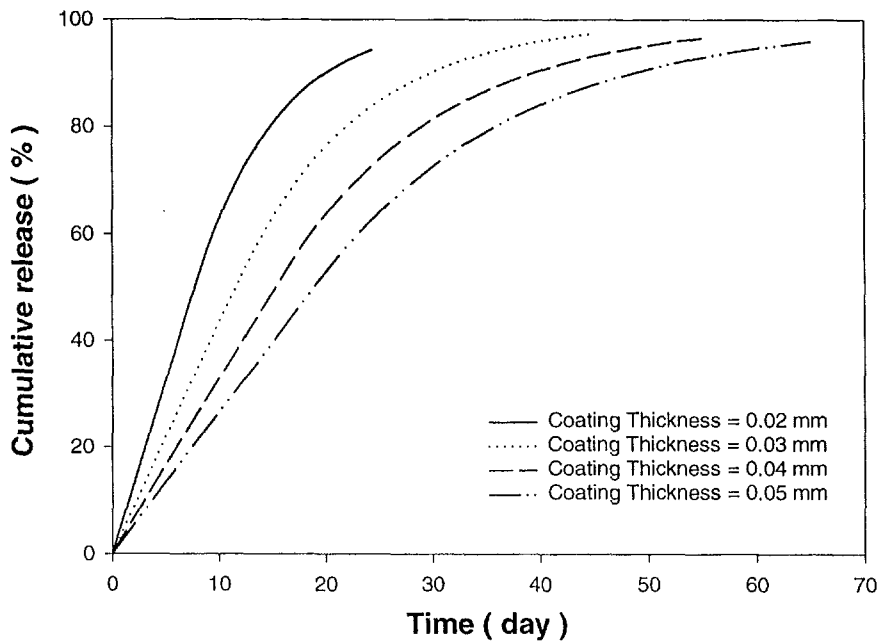


Fig. 2-60 Model prediction of cumulative release of EC-coated urea.

(urea ball diameter = 2mm, diffusivity = $5.9718 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{min}$)

4) 다중막 피복비료의 용출량 예측

Diffusivity가 다른 두 종류의 막으로 코팅했을 경우, 용출 도중 막에 균열이 생기게 되면, 균열이 생기는 시점에 용출속도가 변하게 된다. 특히 diffusivity의 차이가 크고, diffusivity가 작은 막에 균열이 생기게 되면 용출속도가 급격히 커진다. 또한 diffusivity가 작은 막의 영향을 받아 완효성도 갖게 된다. 따라서 적절한 막을 선택하여 코팅을 하는 경우 특정시점에서의 용출을 기대할 수 있다. 이는 1차년도에 확립시킨 용출 model을 심화 발전시켜 얻은 다중막 용출 model을 통해 얻은 결과이다.

예를 들면 A 물질(diffusivity = 1.2×10^{-9} cm²/s), B 물질(diffusivity = 6×10^{-9} cm²/s)을 사용하여 피복막 내 농도가 포화농도보다 작아지기 시작하는 시간을(T_s) 기준으로 하여 임의로 균열 시간을 선택하여 용출양상을 modelling하였다.

아래와 같이 다중막 용출 Model을 통해, diffusivity의 차이가 크고 diffusivity가 작은 막에 균열이 생기게 되면(Fig.2-61, Fig.2-63), 균열이 생기는 시점에서 급격한 용출속도 증가현상을 예측할 수 있다. 또한 diffusivity값이 작은 막의 영향을 받아 완효성을 갖게 되는 것도 예측 가능하다. 하지만 diffusivity값이 큰 물질에 먼저 균열이 생겼을 때는 완효성을 나타내기 어렵다.(Fig. 2-62, Fig. 2-64) 따라서, diffusivity값이 작은 물질의 강도를 조절하는 방법을 모색함으로써 그 효과를 극대화시키는 것이 필요하다.

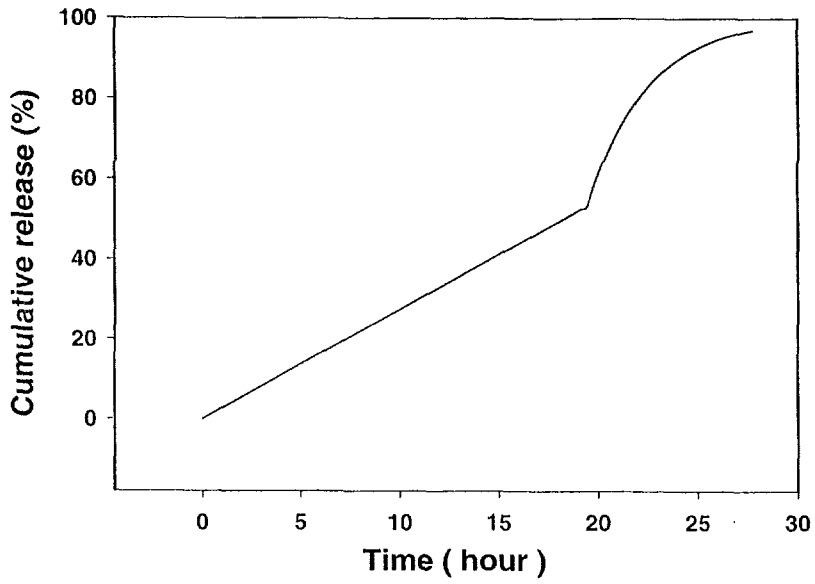


Fig. 2-61 피복막 내 T_s 후 A 막(diffusivity값이 작은 물질) 균열한 경우, 이중피복비료의 urea 용출양상

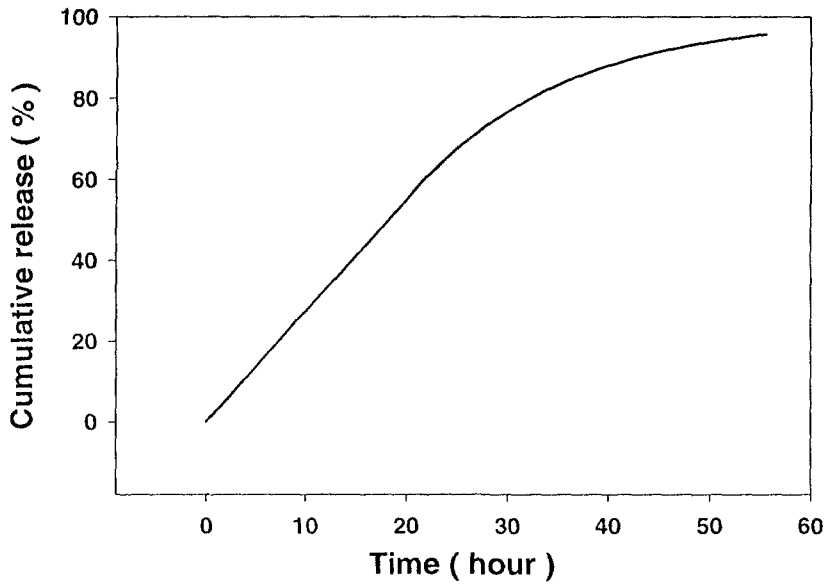


Fig. 2-62 피복막 내 T_s 후 B 막(diffusivity값이 큰 물질)
 균열한 경우, 다중피복비료의 urea 용출양상

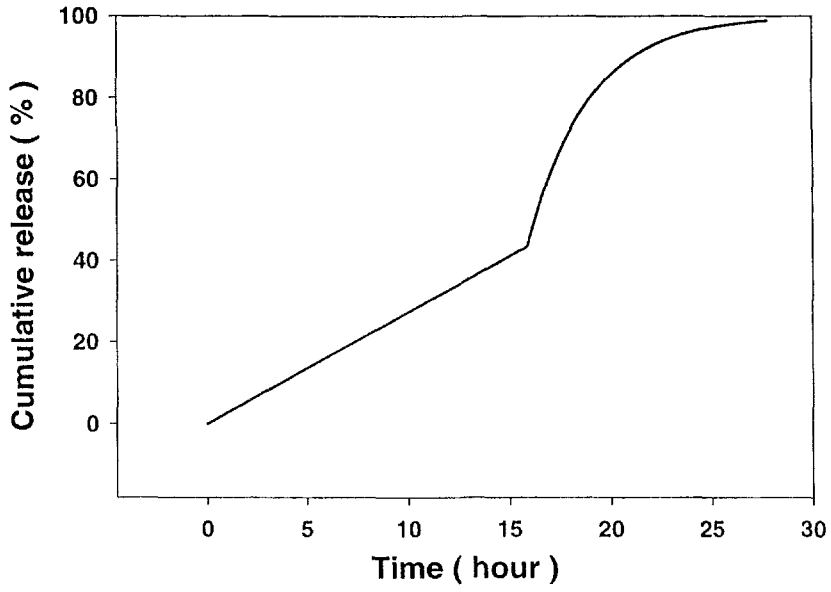


Fig. 2-63 피복막 내 T_s 전 A 막(diffusivity값이 작은 물질) 균열한 경우, 다중피복비료의 urea 용출양상

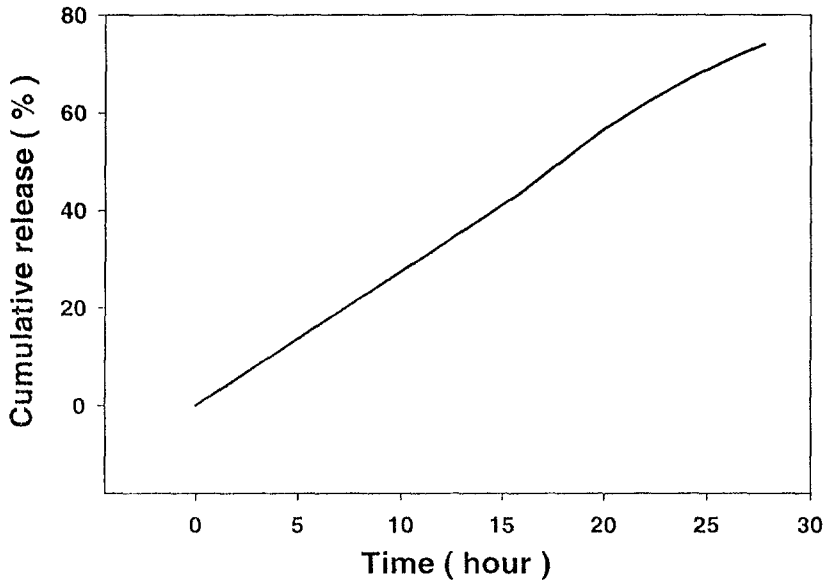


Fig. 2-64 피복막 내 T_s 전 B 막(diffusivity값이 큰 물질)
 균열한 경우, 다중피복비료의 urea 용출양상

4. 피복비료 제조 및 특성

가. 피복비료 제조

본 연구에서 사용된 용출량 예측 model의 적합성을 알아보고 피복물질로 코팅한 피복비료가 완효성을 갖는지를 파악하기 위해 agar, ethylcellulose 등의 물질로 구형 urea를 코팅하였다. 코팅은 수작업과 fluidized bed coater 그리고 lab scale의 drum coater 등의 다양한 방법으로 수행하였다. 코팅의 효율성을 높이기 위해 지름이 2mm내외인 구형 urea로만 선별하여 코팅실험을 하였다. 구형 urea는 코팅을 쉽게 하기 위하여 미리 silicate로 코팅하여 표면을 균일하게 만든 urea를 사용하였다. Fig.2-65는 urea, silicate, agar로 코팅된 urea, agar 등의 DSC graph이다. 이 graph에서 urea의 녹는점이 132℃이고, silicate 물질도 약 130℃에서 녹는다는 것을 확인하였다. 따라서 피복공정의 온도가 130℃를 넘지 않도록 주의해야한다.

1) 비료 입자 크기 조절

현재 사용되고 있는 완효성 요소 비료의 크기는 1~3mm 로서 피복공정중 피복효율 증가와 완효도의 향상 및 기계화 영농을 위해서는 더 큰 비료 입자가 필요하다. 본 연구에서는 간단한 용융과 재응고 과정을 거쳐서 요소 비료 입자의 크기를 조절할 수 있음을 확인하였고, 3~10mm의 입자를 가진 요소비료를 제조하였다. Fig.2-66은 용융/재응고 실험을 통해 제조한 요소 비료의 사진이다. 맨 오른쪽의 비료가 현재 조비에서 제작되고 있는 비료 중에서 크게 만들어진 것이며, 나머지 세 개가 현재 제작한 비료 중에서 그 크기가 비슷한 것들을 모아놓은 것이다.

비료가 크게 만들어지면 그 지름이 약 1cm까지 가능했으며 이는 현재 보통 만들어지고 있는 비료 지름의 약 3-4배 정도의 크기다. 그러나, 비료가 지름이 커질수록 비료 모양이 구형이 아닌 기형적인 모양이 나오는 경우가 관찰되었다.

Fig.2-66과 같은 기형이 나타나는 이유는 용융/재응고 실험에서 urea용액이 기름 속으로 들어가면서 그 속도가 감소하는데 그 때 다른 방울과 식기 전에 만나게 되면 기형으로 생기게 된다. 따라서 이러한 기형을 줄이기 위해서는 우선 urea용액이 떨어지는 속도가 일정해야하고, 떨어지는 drop 간의 시간차가 있어야하므로 일정한 속도로 urea용액을 떨어뜨리는 장치가 필요하고, urea가 충분히 식어서 바닥에서는 서로 붙지 않도록 하기 위해서는 urea drop을 식히는 oil의 층이 충분히 깊어야한다. 이러한 단점을 보완한다면 기형적인 비료의 생성률이 현저히 감소할 것이며 대량 생산하는 공정에서도 응용이 가능할 것이다.

2) 수작업에 의한 피복비료 제조

가) Agar

1% Agar 용액을 사용하여 피복비료를 제조하였다. 상온에서 수작업으로 agar 피복 비료를 제조하는 경우, 빠른 속도로 수분을 증발시킬 수 없기 때문에 물에 잘 녹는 urea가 녹아서 urea와 agar의 complex가 생기고, 피복 층이 잘 형성되지 않았다. Fig.2-67의 B에서 확인할 수 있듯이 agar로만 코팅을 시도한 경우에는 코팅된 막을 확인해 볼 수 없었다.

따라서, agar로 바로 코팅하는 것보다는 물에 녹지 않는 다른 물질을 먼저 코팅한 후에 agar로 코팅하는 방법을 시도하였다. 우선 에탄올에만 녹는 ethyl cellulose로 먼저 한번 코팅한 비료를 이용하여 agar로 이중으로 코팅해 보았다. Fig. 2-67의 A에서 볼 수 있듯이 Agar로 직접 코팅하는 것보다는 조금 막의 형태가 관찰되지만 그 두께가 균일하게 코팅이 되지 않아서 이 방법에서의 코팅은 힘이 들었다. 다음은 silicate로 이미 코팅된 비료를 사용하여 agar를 그 위에 코팅해 보았다. 이 경우에는 좀 더 코팅이 원활하게되어 Fig. 2-68의 B에서 서로 차이를 확연하게 볼 수 있도록 대체적으로 균일한 막이 생성되었다. 그러나 코팅이 비교적 잘 되는 이 방법 역시 비료의 표면에 agar막이 균일하게 둘러싸지 못하고 표면에 agar의

잔여물이 남아 있게 되는 문제점이 관찰되었다.

피복 비료 제조는 silicate로 먼저 코팅이 된 비료를 사용하였으며, 그 방법은 세 가지 방법을 사용해 보았다. 세가지 방법에는 우선 10개 정도의 비료를 1ml 정도의 agar 용액에 넣고 물이 증발 될 수 있게 heat gun으로 바람을 쏘여주면서 계속 용액 내에서 굴리는 방법(Fig.2-69의 A), agar 용액에 비료를 담갔다가 빼면서 하나씩 후드에서 건조시키는 방법(Fig.2-69의 B), 마지막으로 agar 용액을 평평하게 부은 후 그 위에 일정한 간격으로 비료를 뿌린 뒤에 다시 agar 용액을 비료 표면 위에다 부어주는 방법(Fig.2-69의 C)으로 수행해 보았다.

Agar는 물에 녹은 상태에서 서로 간의 접착력이 생기기 때문에 다량의 비료를 한꺼번에 코팅하는 것이 불가능하여 한 개씩 직접 코팅하는 방법을 택하였으나 코팅이 제대로 되는 비료의 비율이 그다지 높지 않았고, 빠른 속도로 물을 제거 할 수 없기 때문에 피복막이 잘 형성되지 않았다. 하지만 코팅기를 이용하여 피복할 경우에는 적절한 속도의 열 공급과 비료 입자간의 덩어리짐을 방지하는 실험조건을 찾아내면 이러한 단점 및 한계성을 충분히 극복 될 수 있을 것이다.

나) Ethylcellulose

Ethyl cellulose 는 용매가 에탄올이기 때문에 코팅 시 urea가 녹지 않는 장점을 갖고 있다. 코팅은 수작업과 lab규모의 pan coater를 사용하는 방법을 각각 사용하였다. 코팅을 위해 pan coater를 사용한 경우 coating zone 과 drying zone 이 분리되어 있지 않고 약 25cm정도의 반 구체 내에서 coating과 drying이 한꺼번에 일어나기 때문에, viscosity가 높은 코팅액과 urea가 덩어리를 이루고 서로 붙은 urea를 분리시킬 장치가 따로 존재하지 않기 때문에 Fig. 2-70과 같은 product를 얻을 수 밖에 없었다.

수작업으로 코팅을 한 경우, urea를 한 개씩 직접 코팅용액에 담그는 방법과 코팅액과 코팅액 사이에 urea를 위치시키는 방법을 각각 사용하였

다. (Fig. 2-71) 이 방법으로 코팅할 경우 24시간 30℃ 수중 정치 용출률이 100%로, 코팅이 제대로 되지 않았음을 확인할 수 있었고, 직접 코팅용액에 담그는 방법을 사용했을 경우 균일하게 코팅이 되지 않으며 코팅액과 비료 사이에 용출을 촉진시키는 공기부분이 생기는 등 코팅 작업에 많은 어려움이 있었다.

이러한 문제점을 해결하기 위해 urea에 우선 silicate 용액으로 코팅을 한 후 ethyl cellulose 용액으로 코팅을 하는 방법을 시도하여, Fig. 2-72에서 볼 수 있듯이 urea와는 비교되는 확실한 막을 얻을 수 있었으며 그 두께 역시 비교적 균일한 피복비료를 얻을 수 있었다.

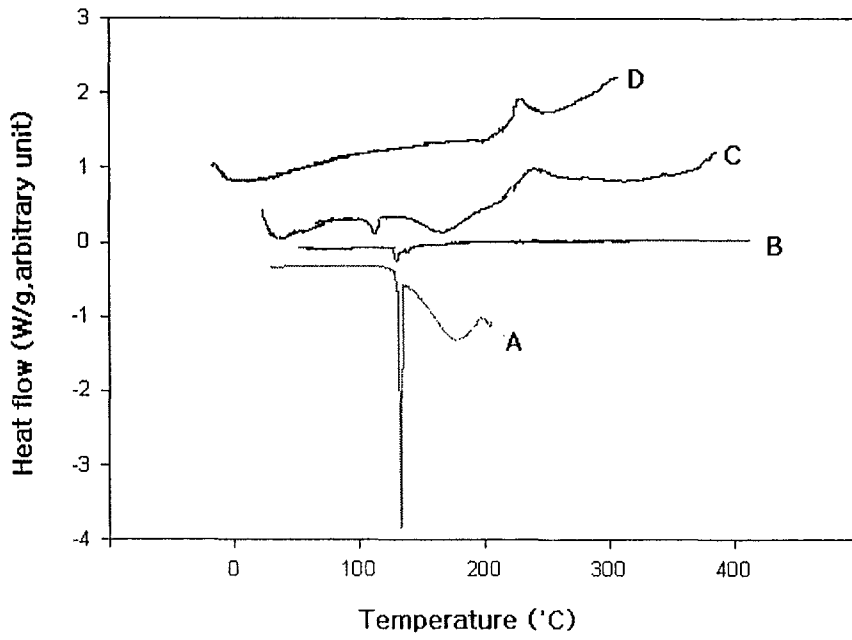


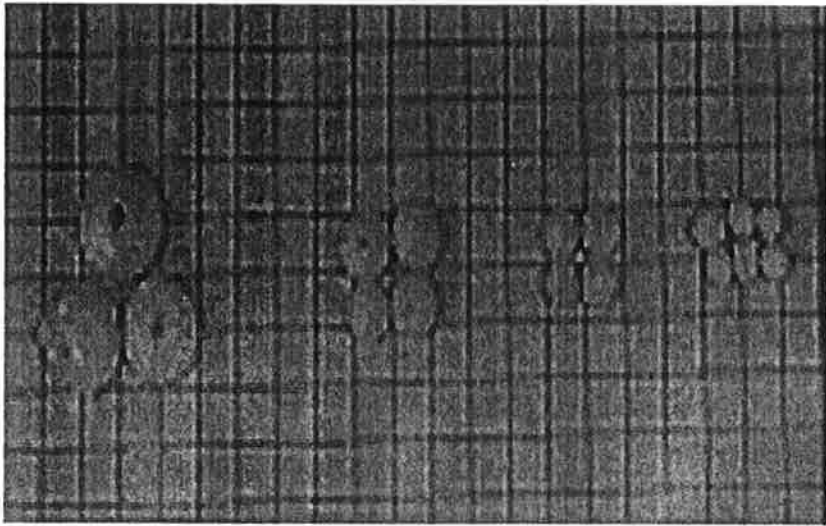
Fig. 2-65 피복비료 구성물질의 DSC

A : urea

B : silicate

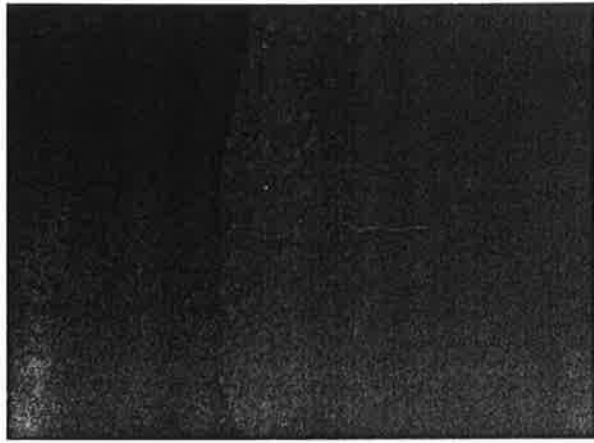
C : agar coated urea

D : agar

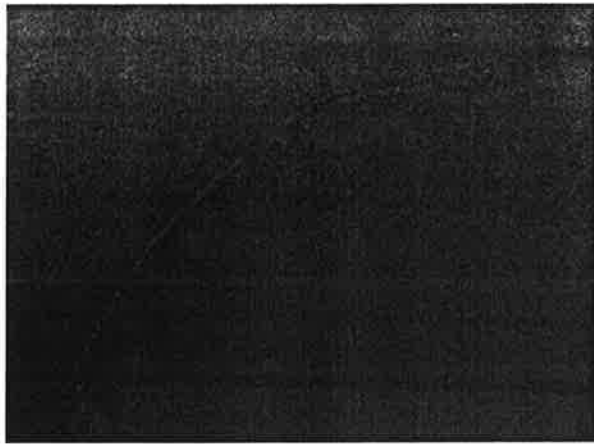


1 cm

Fig.2-66 용융/재응고 실험을 통해 크기를 조정하여 만든 비료
(좌측에서 3개까지는 현재 새롭게 만들어진 크기가 큰 비료
우측 : 조비 측에서 제공한 비료)



(A)

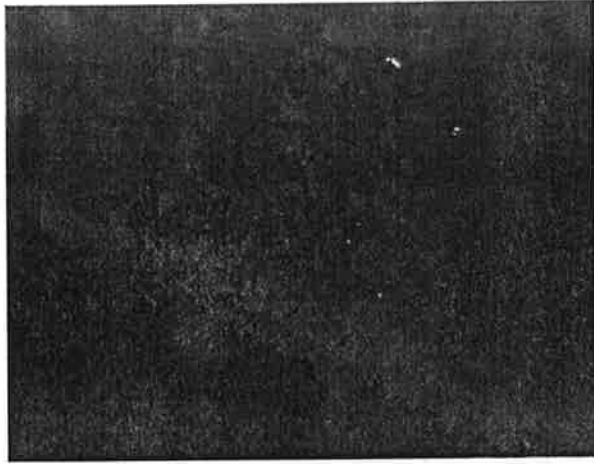


(B)

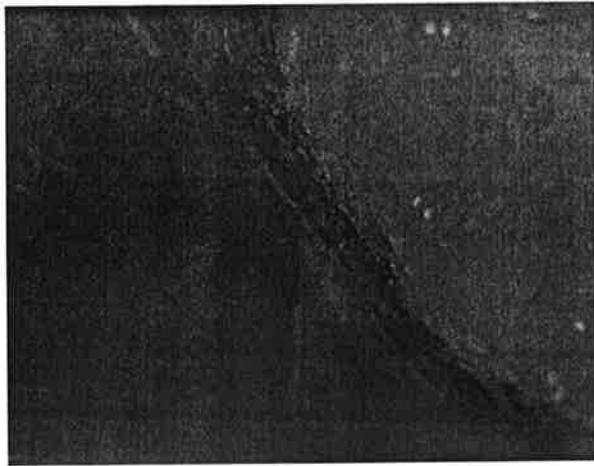
Fig. 2-67 수작업으로 피복한 비료의 단면 사진

A : urea 단면 (100배율)

B : agar 피복 비료 단면 (100 배율)



(A)



(B)

Fig. 2-68 수작업으로 피복한 비료의 단면 사진

A : Ethylcellulose로 피복한 후 Agar로 피복 (100배율)

B : Silicate로 피복한 후 Agar로 피복 (100 배율)

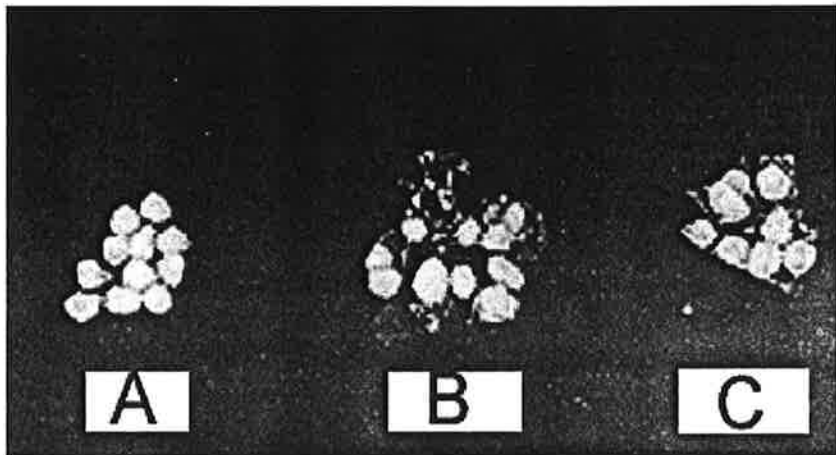


Fig. 2-69 수작업으로 제조한 Agar 피복 비료

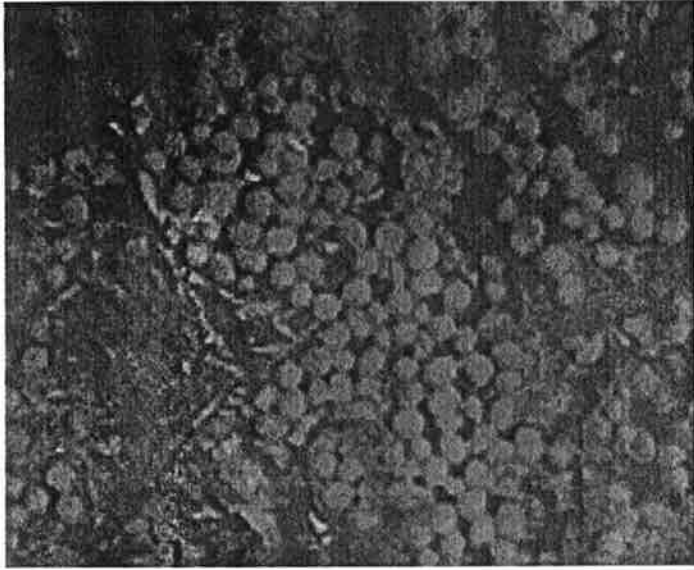


Fig. 2-70 Pan coater로 코팅한 Ethylcellulose 피복비료

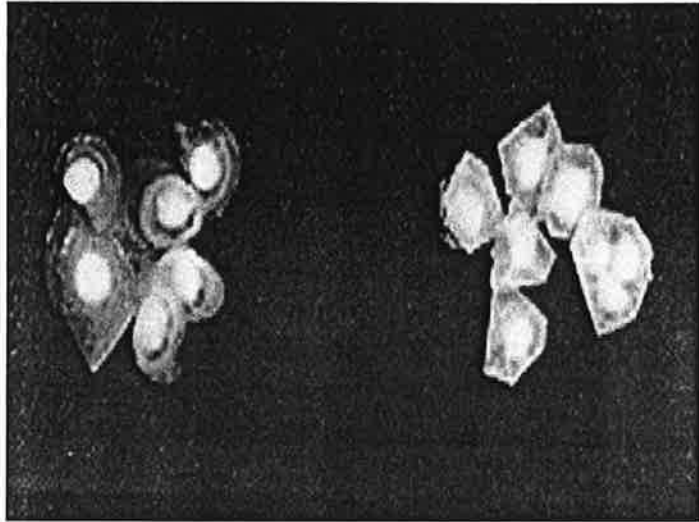
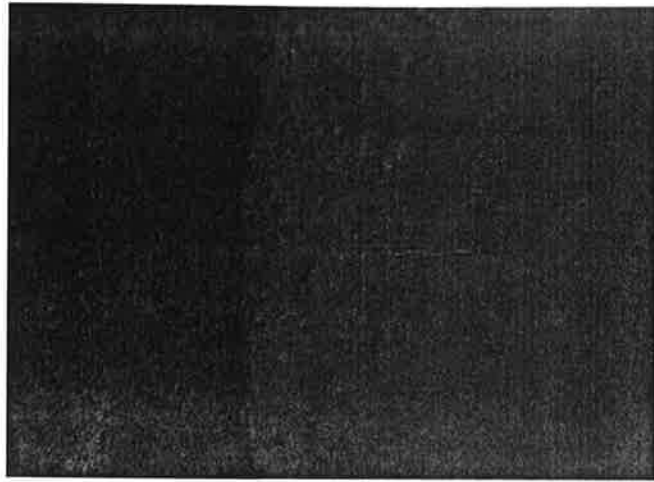
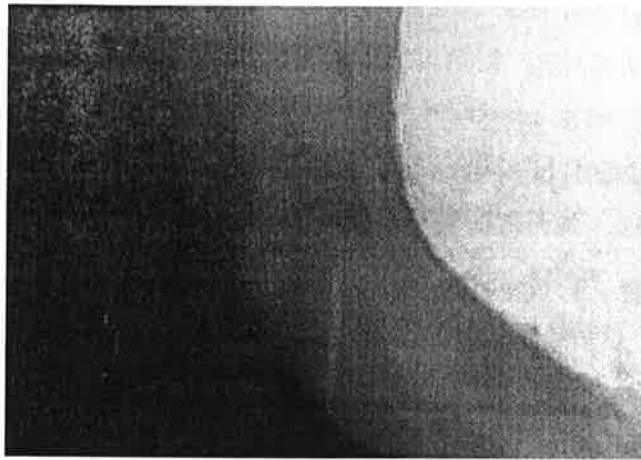


Fig. 2-71 수작업으로 제조한 Ethylcellulose 피복비료

(좌 : 용액 속에 비료를 넣었다가 빼는 방법 사용
우 : 용액과 용액 사이에 비료를 넣는 방법 사용)



(A)



(B)

Fig. 2-72 피복비료 단면 사진
(A : Urea 단면, B : Silicate 피복 비료에
Ethylcellulose로 피복한 비료 단면)

3) Fluidized bed coater에 의한 피복비료 제조

본 연구에서 agar와 ethylcellulose 모두 fluidized bed coater로 피복비료를 제조하였을 때, 피복막의 두께가 얇고 균일하지 못하며 pinhole이나 crack이 생기는 현상을 비료단면을 통해 볼 수 있었다. 그러나, 이 문제는 재료의 문제라기 보다는 피복기술의 문제이므로, 피복조건에 대한 실험을 보충하여 피복기술을 습득하면 해결될 수 있을 것으로 사료된다.

Fluidized bed coater는 일반적으로 약품제조에 많이 사용된다. 이 코팅기는 코팅효율이 높고 코팅조건을 정교하게 조절할 수 있는 장점을 가지고 있지만 설치비가 높고 최적코팅조건을 찾기가 힘들며 소량생산에 적합하다.

가) Agar

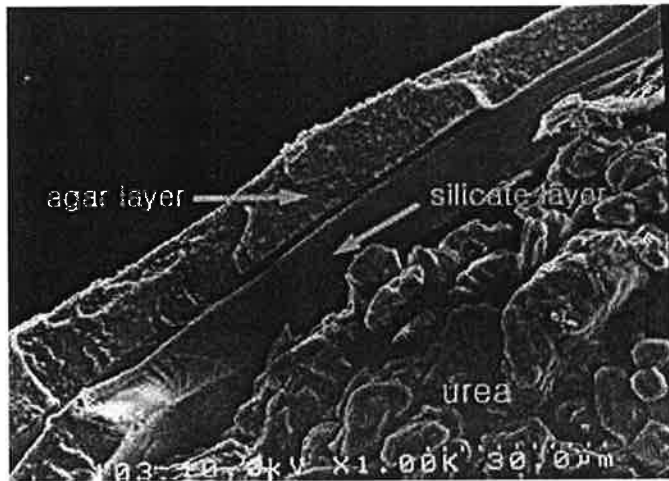
Fluidized bed coater로 코팅한 경우 수작업으로 제조한 경우보다 나은 피복층이 형성되었지만, 용출test 결과 urea가 수시간내로 모두 용출되는 결과를 얻었다. 이는 coating이 균일하게 되지 않아서 pinhole이나 crack 등이 생겼기 때문이다. 그러나, 이 문제는 재료의 문제라기 보다는 피복기술의 문제이므로, 피복조건에 대한 실험을 보충하여 피복기술을 습득하면 해결될 수 있을 것이다.

Fig.2-73은 fluidized bed coater를 사용하여 만든 피복비료의 단면이다. 피복비료는 가장 안쪽의 비료와 그 위의 silicate층, 바깥쪽의 agar층으로 구성되어 있다. SEM사진 A의 agar 피복층의 두께는 8 μ m에서 15 μ m로 아주 얇게 코팅이 되었다. SEM사진 B는 코팅두께가 125 μ m에서 212.5 μ m로 A에 비해 비교적 두껍게 코팅이 되었지만, pinhole이 관찰되었다. 이러한 얇은 피복층과 균일하지 못한 피복층의 두께, pinhole발생등이 fluidized bed coater로 코팅한 비료가 수시간내로 모두 용출된 실험결과의 원인으로 볼 수 있다.

나) Ethylcellulose

Ethylcellulose는 용매가 에탄올이기 때문에 코팅시 urea가 녹지 않는 장점을 갖고 있다.

Fig. 2-74는 Fludized bed coater로 코팅한 피복비료의 단면 SEM 사진이다. 사진 A는 코팅두께가 $30\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ 이고, 사진B는 코팅두께가 $40\mu\text{m}\sim 85\mu\text{m}$ 로 코팅두께가 매우 얇고 두께가 배이상으로 차이가 났고 pinhole이 관찰되었다. 이 결과는 Fludized bed coater로 제조한 agar 피복비료의 결과와 같은 경향성을 가진다. 얇은 피복층과 균일하지 못한 피복층의 두께, pinhole발생등이 fludized bed coater로 코팅한 비료가 수시간내로 모두 용출된 실험결과의 원인으로 볼 수 있다. 또한 코팅기술의 미숙으로 인한 최적코팅조건을 찾지 못했기 때문으로 사료된다.

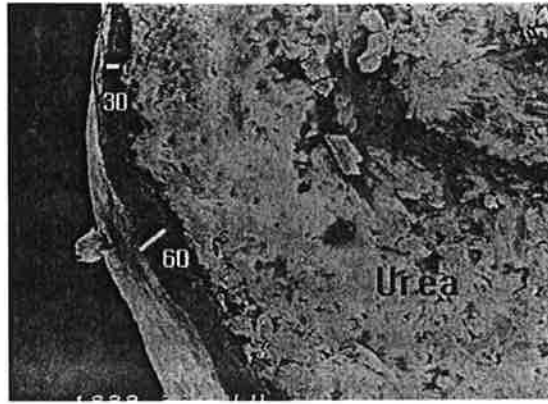


(A)

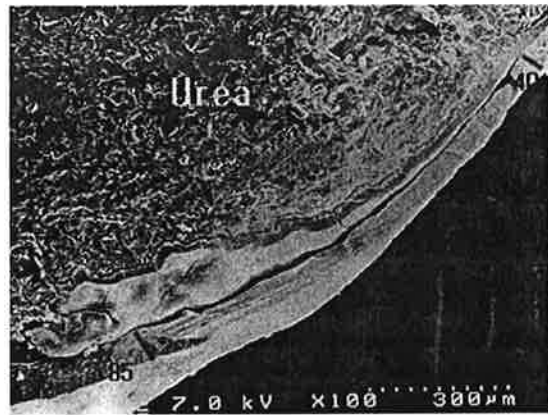


(B)

Fig. 2-73 Agar 피복비료 단면 (Fluidized bed coater)



(A)



(B)

Fig. 2-74 Ethylcellulose 피복비료 단면
(Fludized bed coater)

4) Drum coater로 피복비료 제조

본 연구에서는 저가의 drum coater를 이용하여 양질의 피복비료를 연속적으로 대량생산할 수 있는 가능성을 살펴보고자 하였다. 코팅용액의 농도, 건조온도, 코팅용액의 분사방향, 코팅시간, 건조시간 등의 실험 변수를 조절하는 실험을 수행하였다. 실험 결과, 코팅과정중 drum의 회전으로 인해 일어나는 마찰로 인하여 urea가 부서지거나 피복층이 파열되는 등의 현상이 관찰되었으며, 기대만큼 좋은 coating이 이루어지지 않았다.

Agar의 경우 fluidized bed coater처럼 효과적으로 용매인 물이 제거되기 힘들기 때문에 drum coater를 사용하여 코팅한 경우 코팅작업중 urea가 많이 녹아서 실제적인 코팅이 어려웠다. 따라서 drum coater로는 ethylcellulose 피복비료를 증점적으로 제조하였다.

Ethylcellulose의 경우 최적코팅조건을 찾기 위해, 코팅액의 조성, 코팅 온도, rpm, 분사량, 비료무게, 시간당 분사량, 분사시간, 건조시간 등의 실험변수를 조절하여 실험을 하였다. 코팅액 조성의 경우 10% ethylcellulose용액의 viscosity가 높아서 weight fraction이 5%인 용액을 사용하였다. 고점도의 용액을 분사할 수 있는 정교한 분사기를 사용하면 보다 원활한 코팅을 할 수 있을 것으로 판단된다.

비료의 부서짐과 코팅막의 파열을 막기 위해서는 rpm을 최소로 해야하고, 온도는 50~60℃의 코팅온도가 적절하며, 분사량/비료 무게의 비율이 13이상의 값을 가져야만 비료의 전표면을 고르게 코팅할 수 있었다.

Ethylcellulose의 경우 물질 자체의 점도로 인해 urea 입자들이 서로 뭉치는 현상이 발생하여 연속적인 코팅이 어려웠으며 코팅 효율 또한 낮았다. 현재 원하는 두께의 피복비료를 만들어내는 조업 조건을 탐색중이며, 양질의 피복을 위해서는 최적 피복조건에 대한 추가적인 실험이 필요하다.

나. 피복비료 특성

1) 용출 특성

가) 수작업에 의한 피복비료

본 연구에서 선택한 피복물질의 실제 피복 가능성을 알아보기 위해 행해진 수작업에서는 agar의 경우 용매인 물의 건조속도의 조절이 어려운 관계로 제작한 피복비료가 수시간내에 용출되는 결과를 얻었다. Ethylcellulose의 경우 초기 수작업에서는 agar와 같은 경향으로 수시간내에 모두 용출되었지만, 계속적인 실험의 개선을 통해 60일 이상의 용출시간의 결과를 얻을 수 있었다. Fig. 2-75는 수작업으로 제조한 양질의 피복비료의 용출 양상을 보이는 것으로 fluidized bed coater나 drum coater로 양질의 피복비료를 만들지 못한 것이 피복물질의 성질 때문이 아니라 최적 피복조건을 찾지 못했기 때문이라는 논거를 뒷받침해 준다. 따라서 추가의 피복실험을 통해 최적피복조건을 찾으면 우수한 완효성의 피복비료를 제조할 수 있을 것이다.

나) Fluidized bed coater

유동층 코팅기를 이용하여 ethylcellulose를 코팅한 비료의 용출성 test 결과, modelling을 통한 용출예측에 크게 미치지 못함을 알 수 있다. Fig 2-76은 유동층 코팅 sample의 시간당 용출량을, Fig. 2-77은 유동층 코팅 sample의 용출속도 변화를, Fig. 2-78은 조비 sample의 시간에 따른 용출량을 나타낸 것이다. 수일내로 용출이 종료되고 용출속도가 일정치 않으며 용출패턴이 sample에 따라 편차가 큰 것을 이 세 그래프를 통해서 볼 수 있다. 이는 ethylcellulose 막이 균일하지 않게 코팅이 되고, 코팅의 불완전함으로 존재하는 hole과 crack으로 용출이 되기 때문으로 추정된다. 이는 코팅 비료 단면을 찍은 SEM사진을 통해서도 확인할 수 있다. 따라서 균일한 코팅을 할 수 있는 코팅기술을 확보하는 것이 완효성 비료를 제조하는데 필요하다.

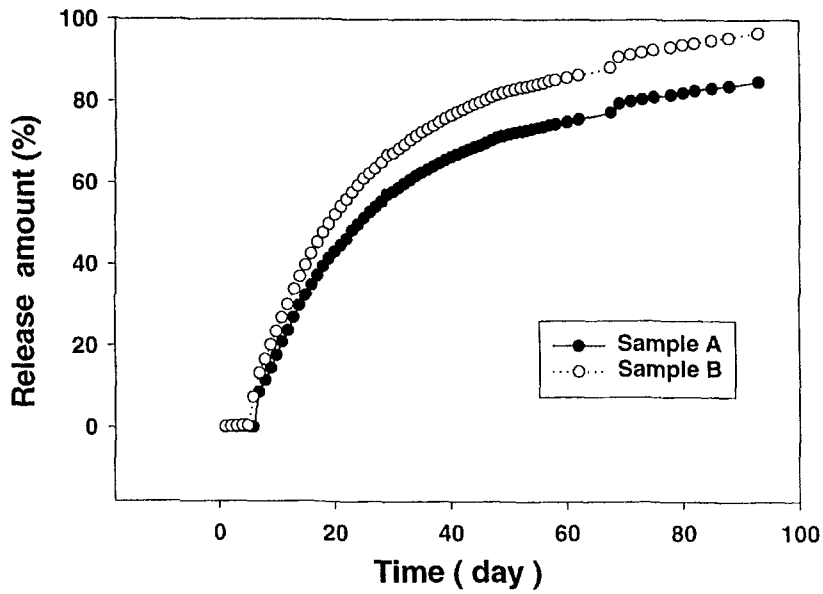


Fig. 2-75 Ethylcellulose 피복 비료 용출 양상
(수작업 제조)

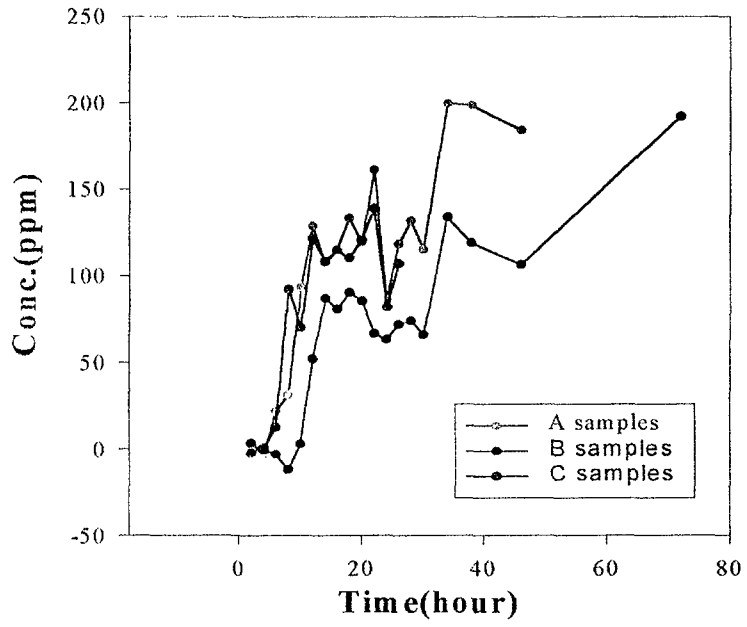


Fig. 2-76 유동층 coating sample의 시간당 용출량

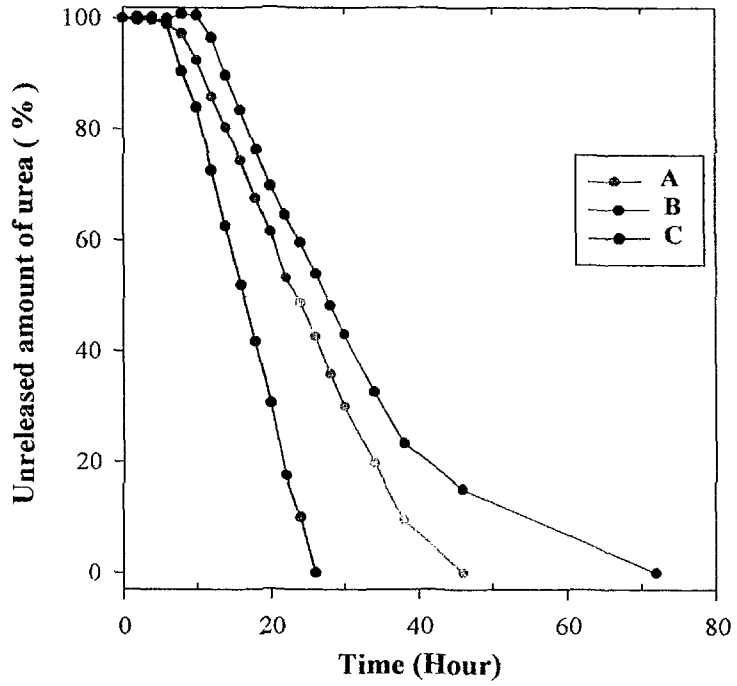


Fig. 2-77 유동층 coating sample의 용출속도 변화

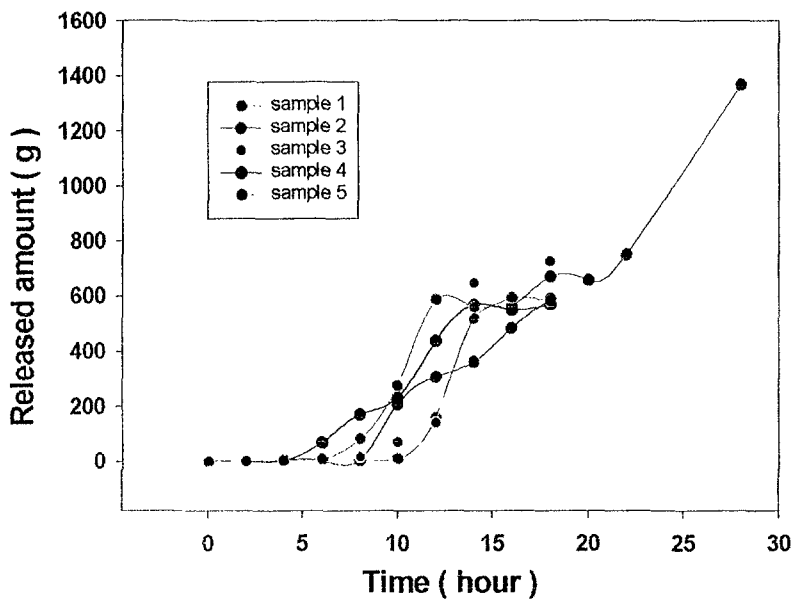


Fig. 2-78 조비 sample의 시간에 따른 용출량

다) Drum coater

Drum coater로 코팅한 ethylcellulose 피복비료의 코팅효율을 알기 위해서 각 코팅 조건(Table 2-9)마다 20개(sample A,B), 25개(sample C,D,E)의 코팅비료를 무작위 추출하여 10ml test tube에 한 개씩 수증 정치한 후 20분 간격으로 test tube를 교환하여 각 시간 간격당 용출량과 80%용출에 걸리는 시간을 조사하였다. Table 2-10에서 D sample을 제외한 sample들의 용출성 test 결과수가 test수보다 작는데, 이는 코팅이 부분적으로만 이루어진 sample을 제외했기 때문이다. 결과를 분석해 보면 약 15~25%의 비료가 부분적으로 코팅이 됐다. 이에 비해 sample D는 test에 사용된 모든 비료가 코팅이 됐다. 이런 결과는 분사량/비료 무게의 비율에 관련된 것으로, 분사량/비료 무게의 비율이 13이상의 값을 가질 때 균일한 코팅을 얻을 수 있었다.

용출성 test 결과 각 코팅 조건의 sample들이 2~3시간 내에 80%이상 용출되는 것을 확인했다.(Table 2-10) 이는 부분 코팅의 발생과 적은 코팅량, 코팅기 내부에서 발생하는 마찰력으로 인한 코팅막의 파열, 코팅막의 작은 hole, 코팅기술의 미숙함 등으로 인한 것으로, 코팅량을 포함한 코팅 실험변수의 최적 조건 탐색과 분사기 교환, 마찰력을 줄이기 위한 코팅기 내부구조 개조와 코팅방법 모색, 자문을 통한 코팅기술 습득 등을 통해 보완하여야 한다.

Fig.2-79 ~ Fig.2-81은 용출성 test 후 각각의 코팅조건마다 sample 막이 우수하게 보전된 sample을 선택하여 시간당 용출량을 graph화 한 것이다.

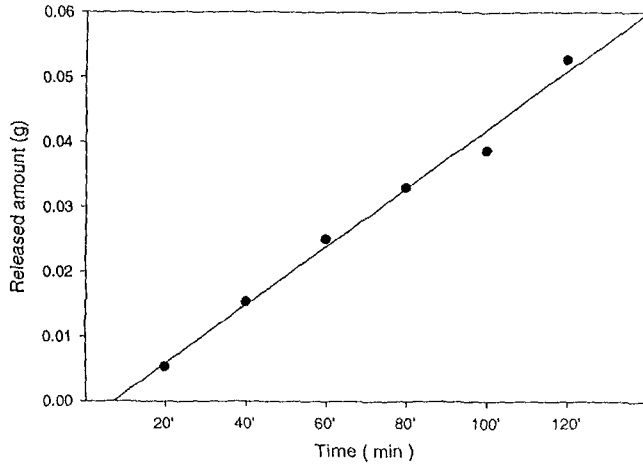
또한 용출성 test 후 남은 코팅막을 건조, 수거함으로써 Fig. 2-82처럼 코팅의 정도를 확인하였다. Fig. 2-82의 A는 용출성 test 에 사용된 비료의 코팅막으로 왼쪽에 있는 코팅막은 완전한 구형을 이루고 있는 반면 오른쪽 코팅막은 가운데부분이 코팅이 되어 있지 않다. Fig. 2-82의 B는 drum coater로 코팅한 비료의 사진이다.

Table 2-9 Drum coater를 이용한 코팅의 피복조건

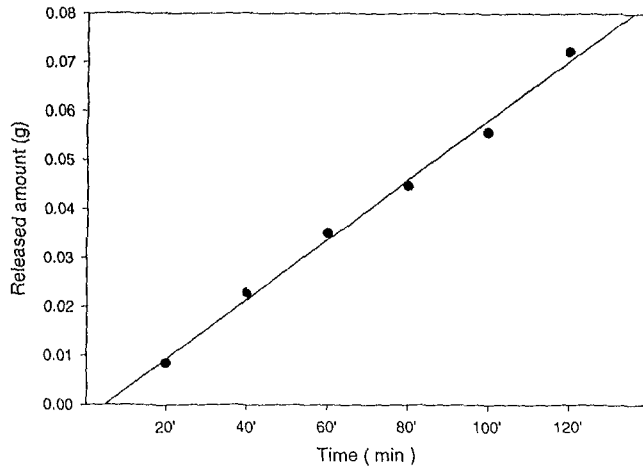
| 피복조건 sample | 온도 (°C) | rpm | 분사량 (cm ³) | 비료 무게 (g) |
|----------------|---------|------|------------------------|-----------|
| A | 30 | 4.92 | 116 | 11.6 |
| B | 40 | 4.92 | 137 | 16.5 |
| C | 50 | 4.92 | 148 | 16.5 |
| D | 50 | 4.92 | 222 | 16.5 |
| E | 60 | 4.92 | 180 | 16.5 |

Table 2-10 각 코팅조건에 따른 sample의
80% 용출시간 분포도

| Sample 80% 용출시간 | A | B | C | D | E |
|--------------------|----|----|----|----|----|
| 30~40분 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 40~50분 | 1 | 1 | 1 | 2 | 6 |
| 50~60분 | 0 | 1 | 1 | 3 | 1 |
| 60~70분 | 4 | 5 | 6 | 1 | 9 |
| 70~80분 | 3 | 1 | 1 | 2 | 1 |
| 80~90분 | 3 | 5 | 4 | 4 | 1 |
| 90~100분 | 1 | 0 | 2 | 1 | 0 |
| 100~110분 | 1 | 1 | 4 | 3 | 0 |
| 110~120분 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 |
| 120~160분 | 2 | 3 | 0 | 6 | 1 |
| test에 사용된 총갯수 | 17 | 17 | 19 | 25 | 19 |

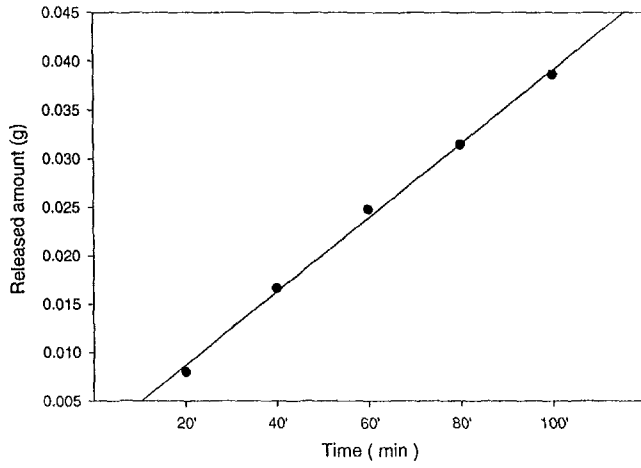


Sample A

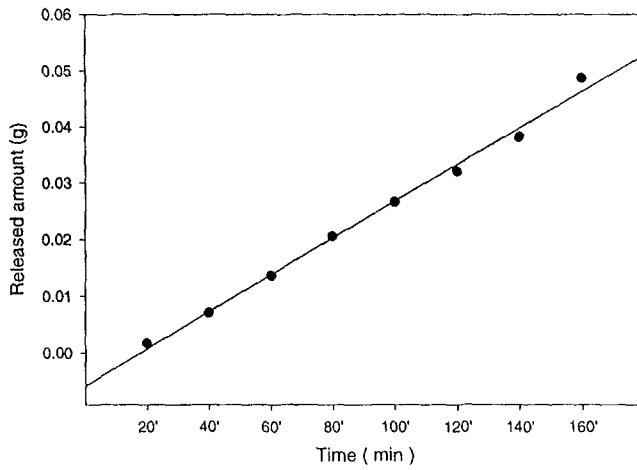


Sample B

Fig. 2-79 유동층 코팅 피복 비료 용출양상

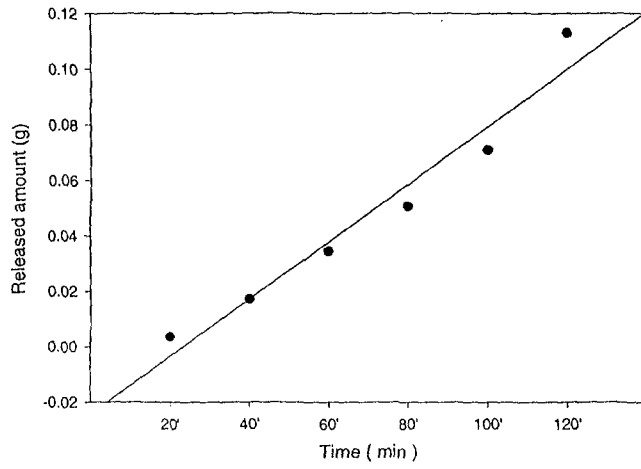


Sample C



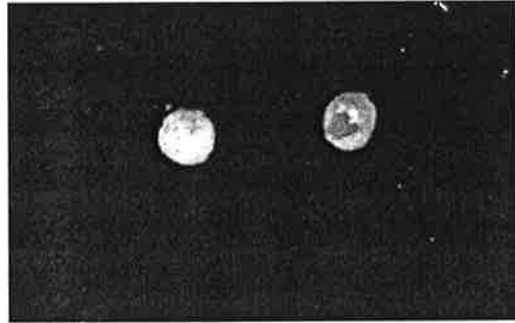
Sample D

Fig. 2-80 유동층 코팅 피복 비료 용출양상

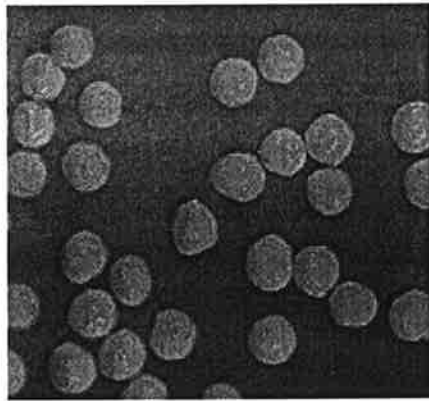


Sample E

Fig. 2-81 유동층 코팅 피복 비료 용출양상



A



B

Fig. 2-82 유동층 코팅 피복비료 사진
(A : 비료코팅막, B : 코팅 비료)

Appendix

A-1 한천(Agar)

A-2 Bentonite의 특성

A-3 Ethylcellulose

A-4 생분해성 test

Table 1 생분해 후 Ethylcellulose 막의 무게 변화

Table 2 생분해 후 Ethylcellulose 막의 Tensile Test 측정 결과

Table 3 생분해 후 Ethylcellulose 막의 Tensile Test 측정 결과

B 비료 Sample 사진과 SEM Images

C 참고문헌

A-1. 한천(Agar)

한천은 Rhodophyceae 강(class)에 속하는 특정한 종류의 바다 algae인 red seaweed로부터 추출되는데 일본, 멕시코, 포르투갈, 덴마크 등의 해안에 풍부하다. 상업적으로는 *Gelidium cartilagineum*과 *Gracilaria confervoides* 등의 몇몇 종이 중요한 가치를 지닌다. [37]

가. 한천의 구조

Araki 등은 한천을 acetylation에 의해 젤(gel)화 되는 능력이 큰 부분을 분리해 내었는데 이를 agarose라고 하며 다른 부분은 agaropectin이라고 한다. [38] Duckworth와 Yaphe는 neutral agaros, pyruvated agaros, sulfated galactan이라고 부르는 다당류의 스펙트럼을 통해 세가지 다른 구조가 있음을 밝혔다. [39]

Agarose는 우수한 gel화 능력을 갖고 있으며, 1g/L 정도의 낮은 농도로도 gel을 형성시킬 수 있다. [40] Fig.A-1은 agar 분자의 구조를 나타낸다. Agarose는 3-linked β -D-galactopyranose와 4-linked 3,6-anhydro- α -L-galactopyranose 단량체의 선택적 공중합체로 이루어져 있으며 이론적으로는 1.02nm길이의 반복단위를 가진다. 침강법(sedimentation method)으로 측정된 분자량은 약 120,000정도이다. [41] Agaropectin은 공중합체내의 단량체 일부가 4,6-O-(1-carboxyethylidene)-D-galactopyranose 또는 sulfated or methylated sugar로 대체된 것외에 agarose와 크게 다르지 않다. Agarose와 agaropectin이라는 용어는 원래 한천의 ionic fraction의 적고 많음을 표현하는 데 사용되어졌다. 그러나 근래의 연구를 통해 한천은 유사하면서도 연속적으로 변하는 분자구조의 스펙트럼을 보임을 알 수 있다. 따라서 한천을 agarose와 agaropectin으로 구분짓는 것은 구조를 너무 단순화하여 설명하는 결과가 된다. [42]

나. 한천의 물성 및 용도

한천은 차가운 물에는 녹지 않지만 끓는 물에서는 용해될 수 있다. 녹인 후 약 35℃에 이르면 단단한 젤이 되어 85℃이하에서는 다시 녹지 않는 성질을 갖고 있으며 이때의 온도를 gel setting temperature라 한다. 한천은 농도가 0.5% 이상이면 단단한 젤을 형성할 수 있으며 0.04% 이하의 농도에서는 젤화가 일어나지 않는다.

한천은 뜨거운 물에서 seaweed로부터 추출된 후 freezing과 thawing공정을 거쳐 정제된다. 화학적인 추출 절차에는 washing, chemical extraction, filtration, gelation, freezing, bleaching, washing, drying, milling 등이 포함되어 있다.

한천은 독특한 젤특성 때문에 다양한 용도로 사용되고 있다. 한천은 인체내에서 소화되지 않는 물질이지만 콜로이드 특성 및 gel 특성으로 인해 pie fillings, icings, toppings, meringues 등 식품제조에 있어서 안정제로 사용된다. 그리고 생화학적 분자 및 입자를 분리할 수 있는 특성을 이용하여 gel filtration, affinity chromatography 또는 ion-exchange chromatography등의 기술에 응용되고 있으며 미생물 배양에 널리 쓰이기도 한다.

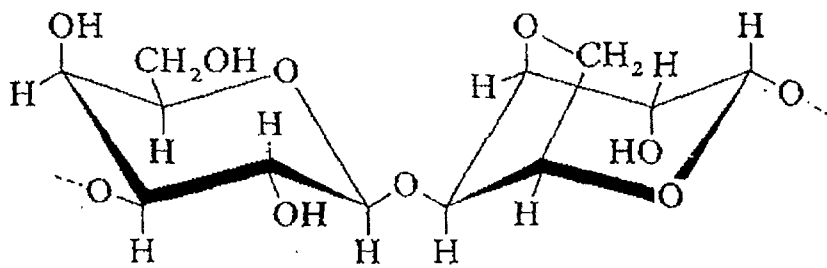


Fig. A-1 Dimeric repeating units in agarose structure [37]

A-2. Bentonite의 특성

Bentonite는 미국이나 캐나다에 특히 풍부하며 물에서 수화된 aluminium silicate(clay)로 콜로이드 성질을 띠게 된다. 주성분은 montmorillonite, $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$ 이며 약간의 마그네슘, 철분 및 탄산칼슘(calcium carbonate)을 포함한다. Montmorillonite는 clay의 일종으로 bentonite의 주성분이 되며 대략적인 화학식은 다음과 같다. $R^{+}_{0.33}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ 여기서 R⁺는 하나 또는 그 이상의 Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺을 포함하는 천연물이다.

A-3. Ethylcellulose[43]

Ethyl cellulose는 cellulose의 ethyl ether종류로서 치환도가 낮은 경우에는(DS 0.8~1.7) 물에 녹고, 치환도가 높은 경우에는(DS 2.3~2.6) 유기 용매에 녹는다. ethyl cellulose의 물성은 ethoxyl 양과 viscosity의 영향을 받는다. 그 예로 치환도가 높아지면 수분 흡착량이 감소하고, 연화 온도와 경도는 감소하다가 증가하게 된다. 그리고 tensile strength와 elongation은 용액의 viscosity에 비례하며 특히 flexibility는 viscosity에 선형 비례한다. ethyl cellulose의 물성을 살펴보면 Table A-1과 같다.

Table A-1 Ethylcellulose의 물성[43]

| Property | Value |
|--|----------------------|
| bulking value | |
| granule form, kg/L | 0.311~0.335 |
| sol, L/kg | 0.82~0.86 |
| electric properties | |
| dielectric constant, at 25°C | |
| 1 kHz | 3.0~4.1 |
| dielectric strength, V/25 μm | 1500 |
| power factor, at 25°C | |
| 1 kHz | 0.002~0.02 |
| elongation at rupture, % | 7~30 |
| flexibility, folding endurance | 160~2000 |
| hardness index, Sward, | |
| 75 μm film | 52~61 |
| light transmission | |
| 310~400nm | practically complete |
| 280~310nm | complete |
| moisture absorption, % | 2 |
| odor, flake | slight |
| refractive index, cast film | 1.47 |
| softening point, °C | 152~162 |
| specific gravity | 1.14 |
| specific volume, cm ³ /kg in | 862 |
| soln taste | none |
| tensile strength, MPa | 46~72 |
| tensile strength, wet, %dry | 80~85 |
| water-vapor transmission, g/(m ² 24h) | 890 |

A-4. 생분해성 test

피복 물질의 분해(degradation)는 분자들의 크기나 분자량의 감소와 관련된 화학적 구조의 변화를 가리킨다. 분해를 일으키는 요인에 따라서 여러 가지 종류로 나눌 수 있는데 일반적으로 다음 네 가지로 나뉘어 진다.

1. Biodegradation (미생물에 의한 분해)
2. Hydrodegradation (물에 의한 분해)
3. Oxidative degradation (산화작용으로 인한 분해)
4. Photo degradation (빛에 의한 분해)

위와 같이 주변 환경과 생물학적 반응에 의해 분해가 되는 경우를 생분해라고 한다. Biodeterioration은 고분자막의 embrittlement나 disintegration등의 물리적 성질의 약화를 의미하며 biodegradation은 미생물에 의한 유기물의 무기화를 가르킨다. 셀룰로오즈나 전분(starch), 단백질, 리그닌(lignin) 과 같은 천연물질은 생분해가 가능하지만 대부분의 합성 고분자들은 생분해가 잘 되지 않는다. 이는 해당 물질을 분해할 수 있는 효소 체계가 자연계에 존재하지 않기 때문이다. 하지만 이러한 효소체계는 해당 물질에 적응한 미생물들에 의해 만들어질 수 있으며, 따라서 생분해성 정도는 효소체계의 형성 시간에 의해 결정된다고 할 수 있다.

일반적으로 합성 고분자들의 생분해성은 자연계에 존재하고 있는 화학물질의 구조와의 유사성, 필요효소의 활동을 증진시킬 수 있는 능력, pH와 온도, 산소 농도 등의 적절한 환경조건에 의해 영향을 받는다.

생분해성 실험은 크게 laboratory test 와 field study로 나눌 수 있다. 직접 땅에 묻는 (soil burial) field study 는 실제 조건과의 유사성 때문에 일반적으로 사용되고 있지만, 오랜 시간이 필요하고, 환경조건과 미생물양 등의 변수 조절 불가능으로 인한 실험 결과의 재현성 불가 등의 문제점을 갖고 있다. 이에 비해 laboratory test 는 실제 조건과 유사성이 떨어지지만, 여러 실험 변수들을 조절할 수 있는 장점을 갖고 있다.

생분해성은 다음 방법들에 의해 측정된다.

1. 분해시 발생하는 CO₂ 측정
2. 분해시 소비되는 O₂ 측정
3. 감소한 무게 측정
4. 미생물 수나 질량 측정 (피복물질이 유일한 탄소원일 경우)
5. 피복물질의 물리적 성질이나 형태구조 측정
6. quantitative petri dish method
7. soil burial method
8. radiocarbon-14 tracer study

방법 1에 해당하는 ISO headspace CO₂ biodegradation test에 대해 간단히 살펴보면 다음과 같다.

ISO headspace CO₂ biodegradation test는 해당 고분자 물질의 기본 호기적 생분해성을 알아보는 실험으로 분해시 생성되는 CO₂양을 통해 분해정도를 측정한다. 이 방법은 용해도가 좋지 않거나 흡착 경향이 강한 물질일 경우에도 생분해성을 측정할 수 있고, 또한 실험에 필요한 물성이 실험 물질의 탄소 함량뿐이기 때문에 물질 특성이 잘 파악되지 않은 경우에도 쉽게 적용될 수 있는 장점을 갖고 있다.

다른 실험 방법에 비해 이 방법이 갖고 있는 장점을 나열하면 다음과 같다.

1. 용해도가 낮은 물질이나 흡착성이 강한 물질도 생분해성을 측정할 수 있다.
2. 탄소 함량 data 만으로 실험이 가능하다.
3. 밀폐된 실험 용기를 사용하기 때문에 휘발성 물질도 측정할 수 있다.
4. 생분해 속도 측정에 영향을 미칠 수 있는 CO₂ retention 문제가 발생하지 않는다.
5. 실험 방법이 다른 방법에 비해 간단하고 재현성과 정확도가 높다.

동역학적 측면에서 lag period(10% 분해되는데 걸리는 시간)와 60% 분해되는데 걸리는 시간이 생분해도를 나타내는 지표가 되며, 쉽게 분해되는 기준 물질의 60% 분해시간이 14일 이내임을 확인함으로써 해당 실험의 타당성을 따져 볼 수 있다. 적당한 기준 물질로 aniline 이나 sodium benzoate 가 일반적으로 사용된다.

이러한 생분해성 물질들은 수술후 봉합용 실이나 봉대, 임플란트, 완효성 제제나 완효성 약품분야에 주로 응용되고 있다.

Table 1. 생분해 후 Ethylcellulose 막의 무게 변화

| 시간 | 실험전 무게(g) | 실험후 무게(g) | 무게 변화량(g) | 무게 변화율(%) |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 주일 | 0.0356 | 0.0355 | -0.0001 | -0.28 |
| | 0.0329 | 0.0322 | -0.0007 | -2.13 |
| | 0.0345 | 0.0345 | 0 | 0 |
| 2 주일 | 0.0402 | 0.0410 | 0.0008 | 1.99 |
| | 0.0375 | 0.0385 | 0.001 | 2.67 |
| | 0.0390 | 0.0398 | 0.0008 | 2.05 |
| | 0.0380 | 0.0387 | 0.0007 | 1.84 |
| | 0.0412 | 0.0416 | 0.0004 | 0.97 |
| 3 주일 | 0.0460 | 0.0429 | -0.0031 | -6.74 |
| | 0.0401 | 0.0409 | 0.0008 | 2.00 |
| | 0.0441 | 0.0420 | -0.0021 | -4.76 |
| | 0.0435 | 0.0436 | 0.0001 | 0.23 |
| | 0.0392 | 0.0400 | 0.0008 | 2.04 |
| 4 주일 | 0.0409 | 0.0415 | 0.0006 | 1.47 |
| | 0.0351 | 0.0358 | 0.0007 | 1.99 |
| | 0.0301 | 0.0301 | 0 | 0 |
| | 0.0426 | 0.0428 | 0.0002 | 0.47 |
| | 0.0394 | 0.0400 | 0.0006 | 1.52 |

Table 2. 생분해 후 Ethylcellulose 막의 Tensile Test 측정 결과

| 실험 시간 | 실험 환경 | sample # | Breaking load (kN) | Elongation at break (%) | Modulus (MPa) | Energy to break point (J) |
|----------|----------|-------------|--------------------------|-------------------------------|------------------|------------------------------------|
| 1주 | 액상 | s1-1 | 0.02148 | 2.53 | - | 0.00600 |
| | | s1-2 | 0.02107 | 0.46 | - | 0.01400 |
| | | s1-3 | 0.02040 | 7.50 | - | 0.03000 |
| | | s1-4 | 0.02004 | 5.50 | - | 0.01500 |
| | | s1-5 | 0.01435 | 4.73 | - | 0.01000 |
| | 고체 | w1-1 | 0.00368 | 2.20 | 804 | 0.00227 |
| | | w1-2 | 0.01234 | 2.01 | 810 | 0.00322 |
| | | w1-3 | 0.01831 | 3.57 | 1156 | 0.00828 |
| | | w1-4 | 0.03804 | 5.08 | 1400 | 0.02573 |
| | | w1-5 | 0.00886 | 9.20 | 696 | 0.03213 |
| 2주 | 액상 | s2-1 | 0.02085 | 3.54 | 1196 | 0.00931 |
| | | s2-2 | 0.02038 | 3.32 | 1110 | 0.00873 |
| | | s2-3 | 0.01706 | 2.90 | 693 | 0.00558 |
| | | s2-4 | 0.00635 | 2.44 | 760 | 0.00240 |
| | | s2-5 | 0.01642 | 3.36 | 2331 | 0.00662 |
| | 고체 | w2-1 | 0.02231 | 4.34 | 1625 | 0.01294 |
| | | w2-2 | 0.00973 | 1.66 | 558 | 0.00190 |
| | | w2-3 | 0.01530 | 2.60 | 1345 | 0.00491 |
| | | w2-4 | 0.01828 | 3.54 | 953 | 0.00950 |

Table 3. 생분해 후 Ethylcellulose 막의 Tensile Test 측정 결과

| 실험 시간 | 실험 환경 | sample # | Breaking load (kN) | Elongation at break (%) | Modulus (MPa) | Energy to break point (J) |
|----------|----------|-------------|--------------------------|-------------------------------|------------------|------------------------------------|
| 3주 | 액 | s3-1 | 0.02423 | 5.90 | 1006 | 0.02049 |
| | | s3-2 | 0.01749 | 3.05 | 1026 | 0.00642 |
| | | s3-3 | 0.01738 | 4.34 | 104.4 | 0.00972 |
| | | s3-4 | 0.01536 | 2.15 | 114.2 | 0.00389 |
| | | s3-5 | 0.01459 | 2.38 | 97.55 | 0.00397 |
| | 고 | w3-1 | 0.01870 | 2.32 | 156.6 | 0.00518 |
| | | w3-2 | 0.01301 | 1.04 | 145.9 | 0.00136 |
| | | w3-3 | 0.03318 | 2.91 | 149 | 0.01149 |
| w3-4 | | 0.01289 | 1.85 | 84.73 | 0.00301 | |
| 4주 | 액 | s4-1 | 0.01536 | 5.62 | 94.29 | 0.01260 |
| | | s4-2 | 0.01576 | 6.06 | 93.48 | 0.01392 |
| | | s4-3 | 0.01643 | 6.57 | 60.28 | 0.01570 |
| | | s4-4 | 0.03023 | 6.35 | 115.9 | 0.02595 |
| | | s4-5 | 0.02664 | 5.32 | 124.3 | 0.02088 |
| | 고 | w4-1 | 0.01315 | 2.79 | 83.35 | 0.00435 |
| | | w4-2 | 0.01144 | 3.23 | 82.89 | 0.00447 |
| | | w4-3 | 0.00964 | 1.23 | 100.8 | 0.00119 |
| | | w4-4 | 0.03745 | 4.10 | 150.4 | 0.01954 |
| | | w4-5 | 0.04201 | 7.61 | 155.5 | 0.04881 |

Appendix B

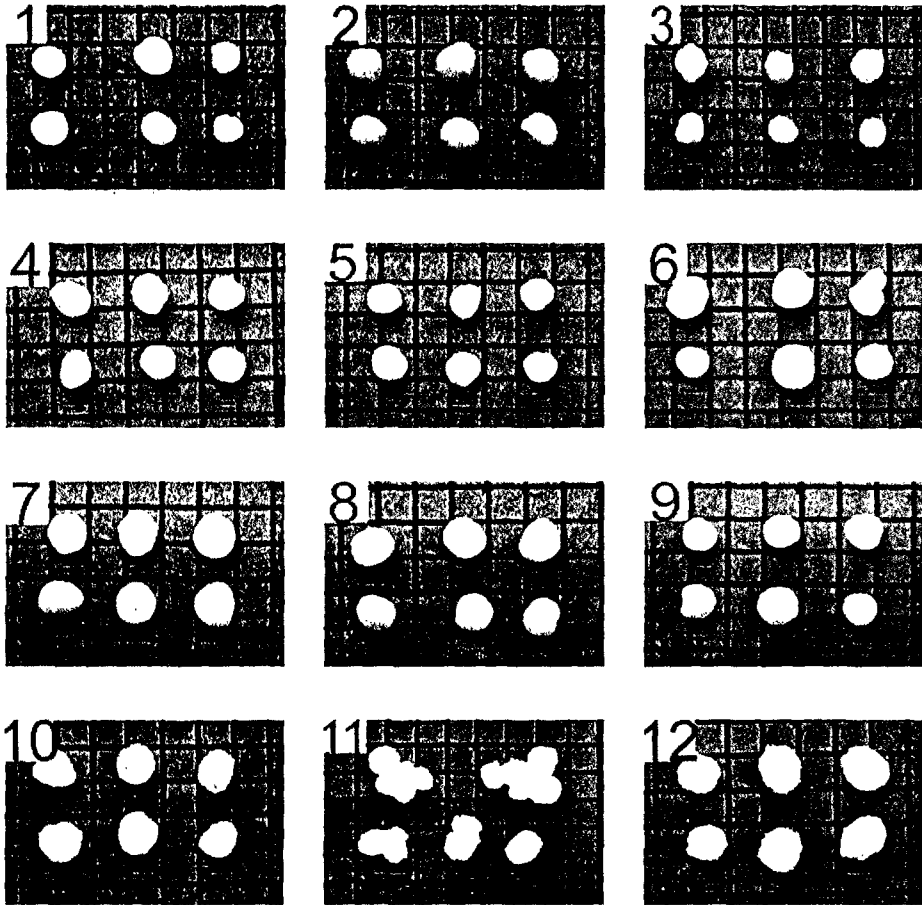


Fig B-1. 피복비료 종류별 sample 사진

| Sample Number | 피복비료 |
|---------------|------------------|
| 1 | 일반비료 |
| 2 | 조비 단한번 제품 |
| 3 | 조비 Geon-Latex 제품 |
| 4 | MBM401, BEA 0% |
| 5 | MBM401, BEA 10% |
| 6 | MBM401, BEA 20% |
| 7 | MBM403, BEA 0% |
| 8 | MBM403, BEA 10% |
| 9 | MBM403, BEA 20% |

| Sample Number | 피복재료 및 피복조건 | 피복비료 특징 |
|---------------|--|---|
| 10 | <p style="text-align: center;">Agar</p> <p style="text-align: center;">(20℃의 1%용액 사용, 상온 코팅, 상온 건조)</p> | <p>피복막이 거의 형성되지 않고 표면이 물에 녹아 건조과정 중 재응고되어 표면이 울퉁불퉁함</p> |
| 11 | <p style="text-align: center;">Agar</p> <p style="text-align: center;">(70℃의 1%용액 사용, 상온 코팅, 상온 건조)</p> | <p>막이 거의 형성되지 않고 표면이 물에 녹아 10번 sample 보다 훨씬 울퉁불퉁함</p> |
| 12 | <p style="text-align: center;">Methylcellulose</p> <p style="text-align: center;">(20℃의 2% 용액 사용, 상온 코팅, 상온 건조)</p> | <p>Methylcellulose가 비료 표면에 입자형태로 관찰됨. 물에 녹아서 표면이 조금 울퉁불퉁함</p> |

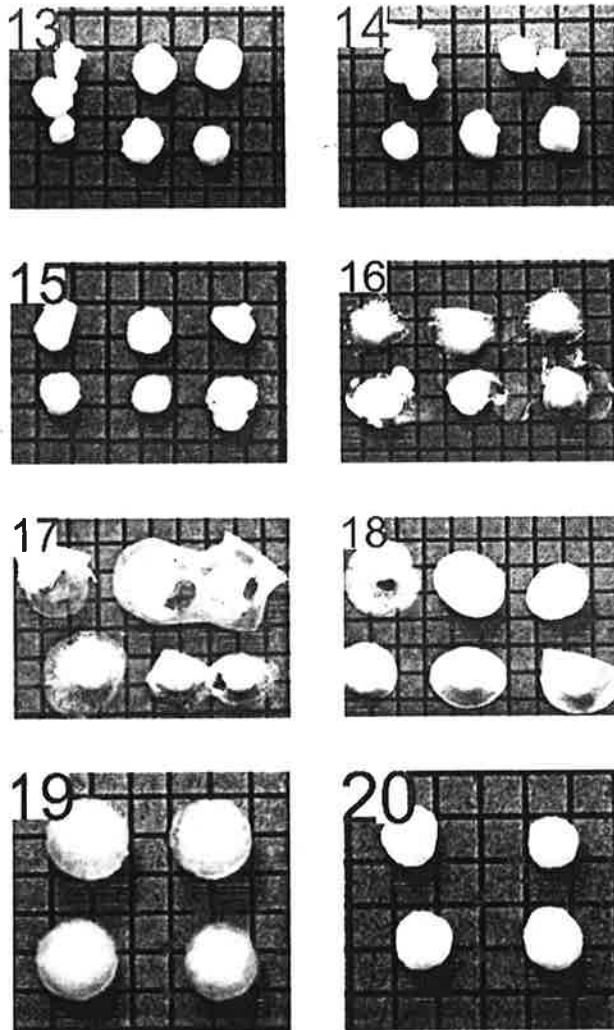


Fig. B-2 Ethylcellulose 피복비료 sample 사진

| Sample Number | 피복재료 및 피복조건 | 피복비료 특징 |
|---------------|--|---|
| 13 | Ethylcellulose (초기 시제품, 여러개를 한꺼번에 상온 10%용액에 담그는 피복방법 사용) | 부분부분 피복이 돼 있고 서로 달라붙은 비료알갱이들이 관찰됨 |
| 14 | Ethylcellulose (초기 시제품, 상온 5%용액에 담그는 피복방법 사용) | 부분부분 피복이 돼 있고 피복막이 매끄럽지 못함 |
| 15 | Ethylcellulose (초기 시제품, 상온 10%용액에 반복해서 담그는 피복방법 사용) | sample 13에 비해 나은 코팅막 형성, 비료 표면에 코팅막으로 인한 전반적인 윤기가 관찰됨 |
| 16 | Ethylcellulose (상온 10%용액, 다량의 용액에 담그는 피복방법 사용) | 피복막이 비료에 완전 밀착이 안 됨 |

| Sample Number | 피복재료 및 피복조건 | 피복비료 특징 |
|---------------|---|--|
| 17 | Ethylcellulose (상은 10%용액, 다량의 용액에 담그는 피복방법 사용, 건조과정 중 조금씩 굴림) | 피복막이 비료에 완전 밀착이 안 됨 |
| 18 | Ethylcellulose (상은 10%용액, 비료 윗 부분에 코팅용액을 부어 평판을 형성한 후 뒤집어서 아랫부분에 다시 코팅용액을 부음) | 피복막이 형성되면서 비료가 녹아 피복막이 흰색을 띠며, 피복막이 비료에 완전 밀착이 안 됨 |
| 19 | Ethylcellulose (수작업 피복) | 피복막 형성 |
| 20 | Ethylcellulose (5%용액 사용, Drum coater 피복, 피복온도와 건조온도는 50°C) | 피복막 형성 |

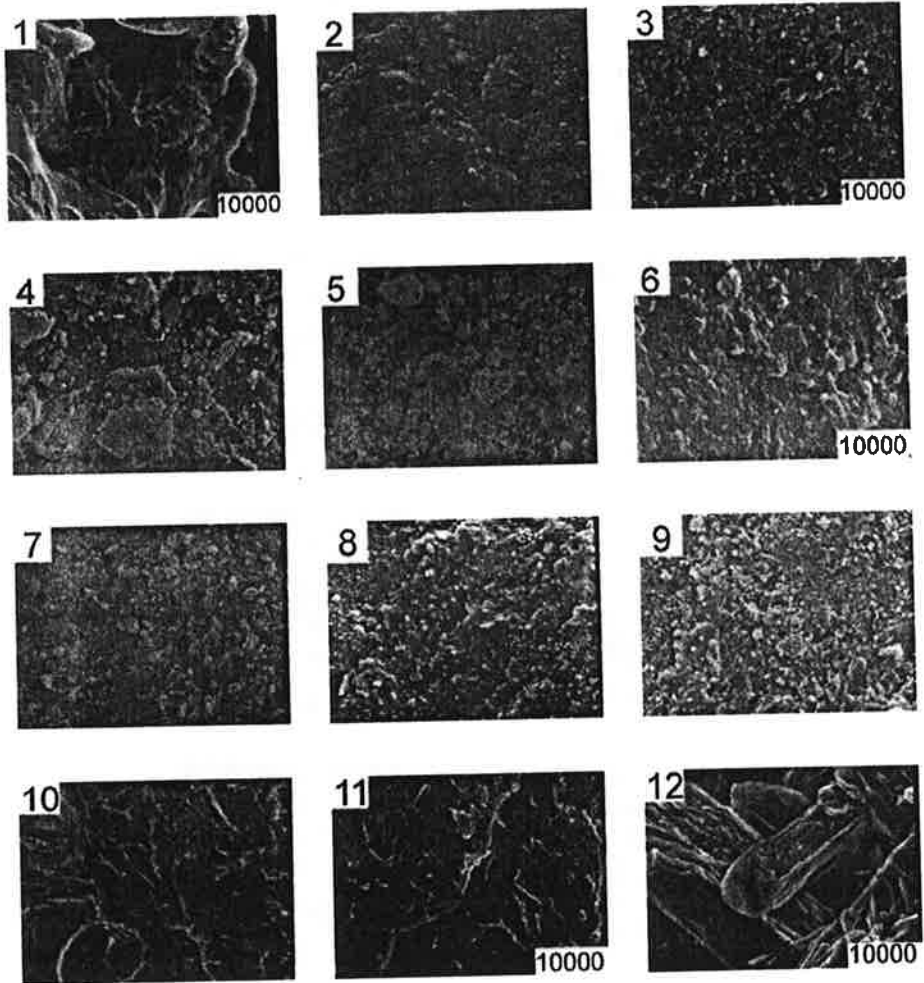


Fig. B-3 피복비료 종류별 sample 표면 SEM 사진

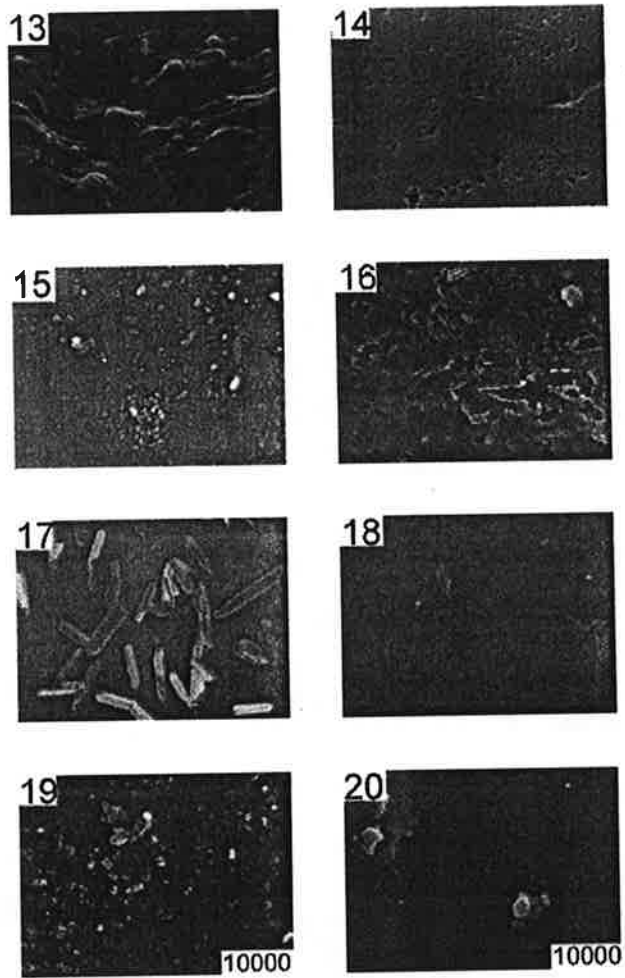


Fig. B-4 Ethylcellulose 피복비료 sample 표면 SEM 사진

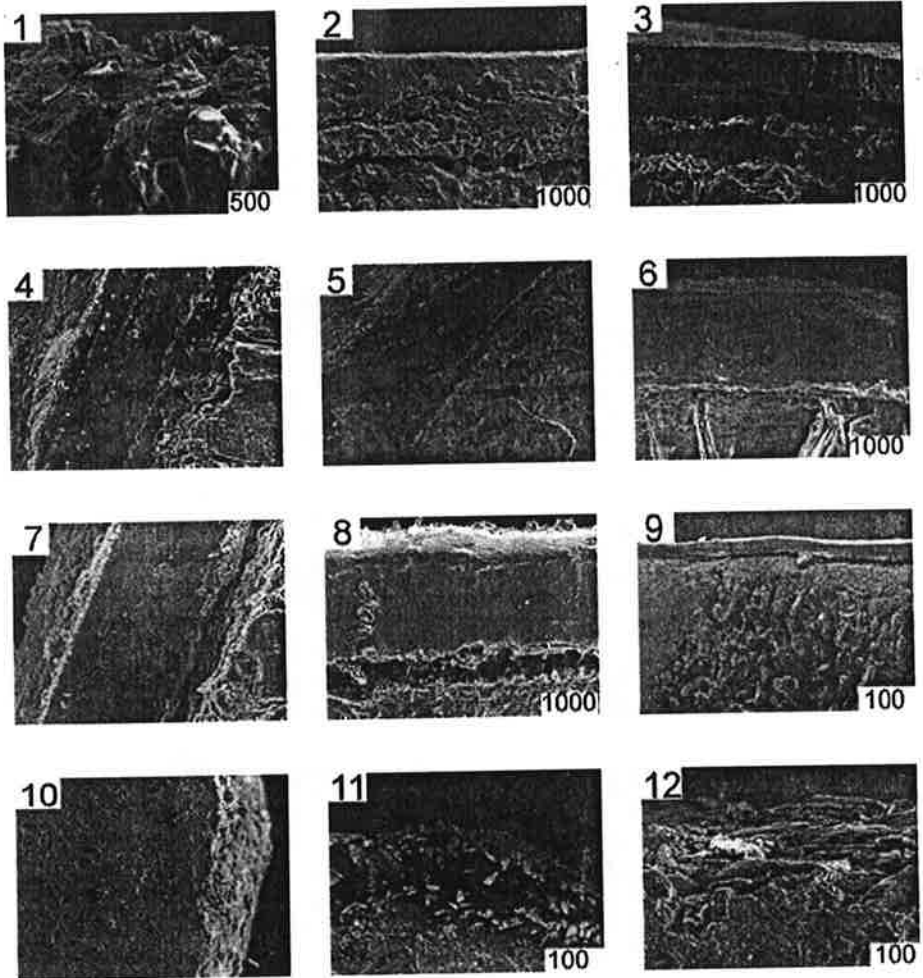


Fig. B-5 피복비료 종류별 sample 단면 SEM 사진

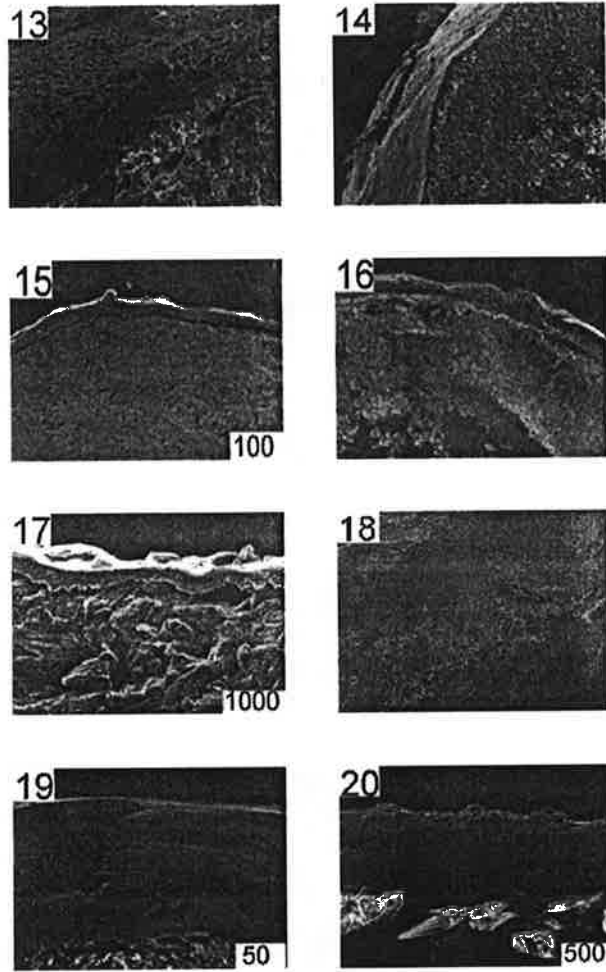


Fig. B-6 Ethylcellulose 피복비료 sample 단면 SEM 사진

C. 참고문헌

1. H. Claude, Y. Scott, and A. Ridha, Polym. Prepr. 28, 94 (1987)
2. W. D. Gould, C. Hagedorn, and R. G. McCready, in Advances in Agronomy, N. C. Brady, Ed., Academic Press, New York, 40, 210 (1986)
3. D. J. Greenwood, Fertil. Res., 2, 33 (1981)
4. L. A. Harper, V. R. Catchpoo, R. Davis, and K. L. Weir, Agron. J., 75, 212 (1983)
5. H. Claude and A. Ridha, Br. Polym. J., 20, 487 (1988)
6. D. R. Pau, in Controlled Release Polymeric Formulations, ACS Symposium Series 33, D. R. Paul and F. W. Harris, Ed., American Chemical Society, Washington, DC, Chap. 1, (1976)
7. D. C. Joyce, L. C. Bell, C. J. Asher, and D. G. Edwards, Fertil. Res., 17, 235 (1988)
8. R. Powell, Controlled Release Fertilizer, Noyes Development Corp., Park Ridge, NJ (1968)
9. O. Salmon, J. Agric Food Chem., 36, 616 (1988)
10. Shirley, A.; Meline, R. "Sulfur Coated Urea from a One Ton-Per-Hour Pilot Plant", Adv. Chem. Ser., No. 146, 33~54 (1975)
11. Young, D.: "TVA' Development of Sulfur Coated Urea", TVA Bulletin 4~79; Tennessee Valley Authority: Muscle Shoals, AL (1974)
12. Meisen, A.; Mather, K. "Production of sulfur Coated Urea by the Spouted Bed Process", British Sulfur Corp., 2nd Int. Conf. on Fertilizers, London, 1978; No. 80/9435, pp 1~18 (1978)
13. Mather, K.; Epstein, N. spouted Beds: Academic : New York (1974)
14. Hecht, H.; Ran Vel, C.; Shwandt, H. "Fertilizer Coated with Discontinuous Layer", U.S. Patent 3708276 (1973)

15. Otto, H. "Controlled Release Fertilizers" U.S.Patent 4023955 (1975)
16. Baker, R.W : Controlled Release of Biologically Active Agents, pp.1~83, John Wiley and Sons, New York (1987)
17. Cowsar, D.R : Introduction to Controlled Release, pp. 1~13. In : Controlled Release of Biologically Active Agents, A.C.Tanquary and R.E.Lacey (Eds.), Plenum Press, New York (1974)
18. Kydonieus, A.F. : Fundamental Concepts of Controlled Release, pp. 1~19. In: Controlled Release Technologies : Methods, Theory, and Applications, Vol, I. A.F.Kydonieus (Ed.), CRC Press, Boca Raton, Florida (1980)
19. Duncan, R. Kopacek, J. : Soluble Synthetic Polymers as Potential Drug Carriers, Adv. in Pol. Sci. 57, 51~101 (1984)
20. Langer, R. : Polymeric Delivery Systems for Controlled Drug Release. Chem. Eng. Commun., 6, 1~48 (1986)
21. Speiser, P. : Microencapsulation by Coacervation, Spray Encapsulation, and Nanoencapsulation, pp.1~11. In : Microencapsulation, J.R.Nixon(Ed.), Marcel Dekker Inc., New York (1976)
22. Leong, K.W., Broot, B.C., Langer, R. : Bioerodible Polyanhydrides as Drug-Carrier Matrices. I: Characterization, Degradation, and Release Characteristics, J.Biomed.Mater.Res. 19, 941~955 (1985)
23. Van Brunt, J. : Perfecting Polymers to Release Drugs, Bio/Technology 4. 756 (1986)
24. Harris, F.W., Aulabaugh, A.E., Case, R.D., Dykes, M.K., Feld, W.A. : Polymers Containing Pendent Herviceide Substituents: Preliminary Hydrolysis Studies, pp. 222~230. In: Controlled Release Polymeric

- Formulations. D.R.Paul and F.W.Harris(Eds.), ACS Symposium series
33, ACS Washington, D.C. (1976)
25. Roorda, W.E., Bodde, H.E., De Boer, A.G., Junginger, H.E. : Synthetic Hydrogels as Drug Delivery Systems, Pharmaceutics Bld, Scientific Edition 8, 165~189 (1986)
26. Theeuwes, F. : Elementary Osmotic Pump, J.Pharm.Sci. 64, 1987~1991 (1975)
27. Baker, R.W., Lonsdale, H.K. : Controlled Release : Mechanism and rates, pp. 15~71. In: Controlled Release of Biologically Active Agents, A.C.Tanquary and R.E.Lacey(Eds.), Plenum Press, New York (1974)
28. Cussler, E.L. Diffusion : Mass Transfer in Fluid Systems. New York : Cambridge University Press (1984)
29. Welty, J.R., C.E.Wicks, and R.E.Wilson. Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer, 3rd ed. pp. 471~500 New York, John Wiley & Sons. (1984)
30. Bixler, H.J., and O.J.Sweeting, Barrier properties of polymer films. In the Science and Technology of Polymer Films, ed. O.J.Sweeting, Vol.2, pp.1~30, New York, Wiley Interscience (1971)
31. Grun, F. Measurements of diffusion in rubber. Experientia 3: 490~492 (1947)
32. Baker, R.W., and H.K.Lonsdale, "Controlled release: mechanisms and rates. In Controlled Release of Biologically Active Agents, Ed. A.C.Tanquary, and R.E.Lacey, pp.15~72, New York, Plenum Press (1974)
33. S.A.Foord and E.D.T.Atkins, Biopolymers, 28, 1345~1365 (1989)
34. W.A.Rogers, R.S.Buritz, and D.Alpert, J.Appl.Phys., 25, 868

- (1954)
35. Geogre W.Watt and Joseph D. Chrisp, Analytical chemistry, 26(3)
(1954)
36. Potts,R.J., Colorimetric determination of urea in feeds.,
J.Assoc.Off.Agric.Chem., 46, 303 (1963)
37. D.A.Rees, Advanc.Carbohyd.Chem.Biochem. 24, 267 (1969)
38. S.Arnott, A.Fulmer and W.W.Scoot, J.Mol.Biol. 90, 269~284 (1974)
39. M.Duckwoth and W.Yaphe, Carbohyd.Res., 16, 189~197 (1971)
40. M.Lahaye and C.Rochas, Hydrobiologia, 221, 137~148 (1991)
41. T.G.L.Hickson and A.Polson, Biochem.Biophys.Acta., 165, 43~58
(1968)
42. M.Duckwoth, K.C.Hong, and W.Yaphe, Carbohydr.Res. 18 (1971)
43. Herman F.Mark, Norbert M.Bikales, Charles G.Overberger,
Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol.3,
pp.254~257, Wiley Interscience, (1985)

제 3 장. 완효성 합성비료 개발 (세부과제)

제 1 절. 연구개발 목표 및 목표의 달성도

1. 연구개발의 목표

- NPK 인산염 유리비료 제조
- 조성에 따른 용출 특성 분석

2. 평가의 착안점

- 질소의 함유량 증대(10wt% 이상)
- 조성을 통한 용출량 조절(3~6개월)

3. 연구개발 목표의 달성도

P_2O_5 -CaO 이성분계 및 P_2O_5 -CaO- K_2O 삼성분계 유리를 제조하여 이의 용출 특성을 평가한 결과 이성분계의 경우 50 P_2O_5 -50CaO는 3개월 이상의 장기간의 용출이 가능하였고 P_2O_5 -CaO- K_2O 의 경우 K의 첨가로 인한 내수성의 감소로 2~3개월 정도의 용출시간을 가졌다. 질소 함유 증진은 당초 예상과 같이 암모니아분위기에서 glass melt와 반응하여 질소의 함유량이 증가되는 것을 확인하였고 composition 에 따라 질소 함유량이 차이가 남을 확인 할 수 있었다. 질소원 첨가없이 암모니아 분위기에 의해서만 제조한 유리는 2~3wt%정도의 질소함량을 보였으며 질소원, 특히 Mg_3N_2 를 부원료로 사용하였을 경우 10%~20%의 높은 질소함량을 보였다.

4. 상기 평가의 착안점에 따른 달성도에 대한 자체평가

조성에 따른 phosphate glass의 용출특성에 대한 연구결과, 조성에 따라 용출시간의 관계를 확인 할 수 있었고, 질소함량에 있어서도 목표하던

10wt%이상의 유리제조에 성공하였다.

제 2 절. 연구수행방법

구체적인 유리 제조 과정은 Fig.1에 도시하였다. 유리 용융 시 K_2O 를 함유한 것은 약 $900^{\circ}C$ 정도에서 2 시간 용융하였고, K_2O 를 함유하지 않은 조성은 약 $1300^{\circ}C$ 정도에서 2 시간 용융하였다.

이상의 방법에 의해 제조된 유리의 용출도를 조사하기 위해 유리를 막자사발에서 건식 분쇄한 후 체가름을 통하여 입경이 일정한 여러종류의 분말 시료를 제조하였다. 제조된 분말 시료($150\sim 180\mu m$)를 0.2g당 40ml의 증류수를 PE병에 넣은 후 $25^{\circ}C$ 온도를 유지한 항온 수조 중에서 100rpm속도로 일정 시간 교반 후, Pore Size가 $1.2\mu m$ 인 GF/C로 거른 용액 중에 용해된 유리 성분을 ICP분석을 통하여 조사하고 이를 시간에 따라 나타내었다.

일반적으로 인산염은 고온의 대기중에서 $2 P_2O_5 \rightarrow 2 P_2 + 5 O_2$ 반응으로 환원 분해되는데, NH_3 분위기하에서는 탈산-질화 치환 반응을 통해, $KPO_{3-3x}N_{2x}$ oxy-nitride를 생성한다. 이 때 생성된 질산화물은 $700\sim 900^{\circ}C$ 에서 용융된 후, 급냉 응고에 의해 유리상을 형성하며, 질소의 함량은 8.1~8.4 wt.%에 이른다. 그러나 기존의 공정은 치환 반응에 5~7일의 장시간이 소요되는 문제점을 갖고 있다. 따라서 본 연구에서 적용하는 환원 분위기는 인산염의 분해를 촉진하는 작용을 하며, 따라서 기존 공정의 문제점인 치환 반응 속도를 증가시킬 수 있다.

또한 본 연구에서는 Mg_3N_2 , K_3N , Si_3N_4 등의 부원료로 첨가하여, 질소를 안정화시키고, N-P-K 조성 함량비 조절을 위해 Si_3N_4 를 부원료로 투입시 -P-N-P- 사슬 구조 일부를 -Si-N-P- 사슬로 치환하여 N 함량의 비가 상대 증가하도록 하였다. 이때 고온에서 Si_3N_4 의 산화를 억제하기 위해서는 환원 분위기를 필요로 하며, 본 연구에서는 이러한 용융로 내의 환원 분위기를 유지하기 위해 $CO/NH_3/N_2/Ar$ 혼합 gas flow control를 이용하였다. 이

러한 고온의 환원 분위기를 이용함으로써 얻을 수 있는 잇점은 치환 반응 속도를 급속히 증대시켜 반응 시간을 감소시키며, 용융체의 점성도를 감소시켜 유리의 조성 균질도를 향상시키는 것이다.

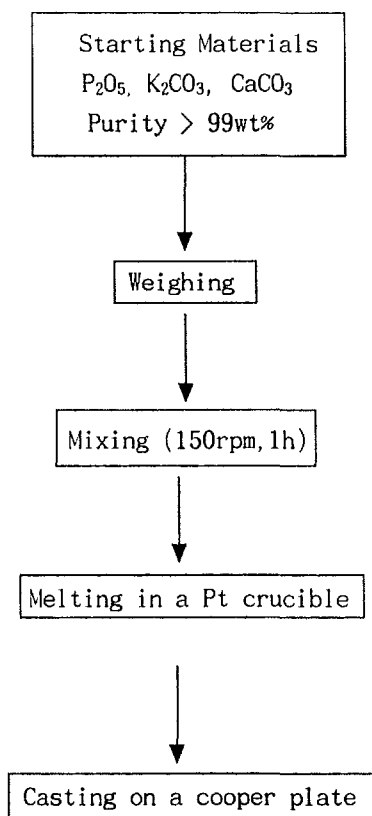


Fig.1 Schematic drawing of the glass preparation procedure

제 3 절. 연구수행내용 및 결과

1. 연구내용

$P_2O_5-K_2O$ 이성분계 및 $P_2O_5-CaO-K_2O$ 삼성분계 유리를 제조하여 수중에서의 각각의 용출도를 조사하였다. 또한 유리 구조 및 유리의 이온 교환 특성을 토대로 유리의 용출 기구를 규명하였다.

2. 연구결과

Fig.2~ Fig.6은 각 조성 요소의 시간에 따른 용출 특성을 도시한 것이다. Fig.2과 Fig.3에서 볼 수 있듯이 P_2O_5 의 함량이 작을수록, 그리고 CaO의 함량이 많을수록 P_2O_5-CaO 이성분계 유리의 화학적 내구성이 향상됨을 알 수 있다. 연구 결과에 의하면 Phosphate 유리를 구성하는 Phosphate Chain의 평균 길이가 작을수록, 그리고 전자가가 큰 양이온을 많이 함유할수록, 유리의 화학 내구성은 좋아지는 것으로 알려져있다.

Fig.4 ~ Fig.6의 결과를 보면 유리 중에 K_2O 를 첨가함에 따라 유리의 화학 내구성은 크게 떨어진다. 이런 차이는 주로 K^+ 와 Ca^{2+} 의 Field Strength 차이로 발생한 것이다. 망목수식제로 작용하는 양이온의 Field Strength가 클수록 각 Phosphate Chain을 연결하는 힘이 증가하면서 유리의 내수성이 향상된다. 계산 결과에 의하면 K^+ 와 Ca^{2+} 의 Field Strength는 각각 0.75와 2.02로 Ca^{2+} 이온이 매우 큼을 알 수 있다. 따라서 K_2O 를 첨가함에 따라 Phosphate Chain 간의 결합력은 크게 줄어들고 유리의 화학 내구성도 떨어지게 된다.

Fig.2 ~ Fig.6에서 나타난 각 조성 원소의 용출 곡선으로부터 유리의 용출 특성은 다음의 식로 나타 낼 수 있다.

$$Q = a t^{1/2} + bt$$

즉, 유리의 용해는 초기에는 주로 확산에 의존하고 시간이 지날수록 점차 유리매질 전체가 균질하게 용해되는 과정을 수반한다. 또한 유리의 절대 용출량을 볼 때 본 연구에서 사용한 유리는 수중에서 상당히 빠른 속도로 용해한다는 것을 알 수 있다.

Fig.7에서는 pH값이 반응 시간이 길어짐에 따라 점차 낮아지는 것을 보여준다. 이것은 위의 Hydrolysis반응이 일어난다는 것을 의미한다. 반응 초기의 유리 용해는 유리 표면에서부터 유리 내부로의 확산에 의존하는데, 위의 식에서와 같이 $t_{1/2}$ 과 비례관계가 있다. 유리 표면의 모든 Polymeric Chain이 물과 결합하여 Hydrated Layer을 생성한 후 이 Hydrated Layer는 유리 본체에서 떨어지면서 균질하게 용해액 중으로 녹아 들어 간다. 이 때 유리는 반응 시간 t 에 비례하여 용해된다.

이상의 Data로부터 Phosphate유리의 용해 특성을 알 수 있고, 이 특성은 비료용 유리 개발에 있어서 여러 비료 성분을 효과적으로 활용하고 토양에 이 물질의 잔류를 막는데 있어서 상당히 중요하다. 또 현재 진행중인 질소함량의 증대에 대한 연구에 기초를 제공하고 이를 응용해 질소유리를 여러각도에서 제조하였는데 현재 부원료 첨가없이 암모니아 분위기에서 제조한 유리에서는 최대 3wt%의 질소함량을 얻어냈으며, Mg_3N_2 를 부원료로 사용하고 암모니아 분위기에서 제조한 것은 12~20%정도의 질소함량을 얻어 내었다.

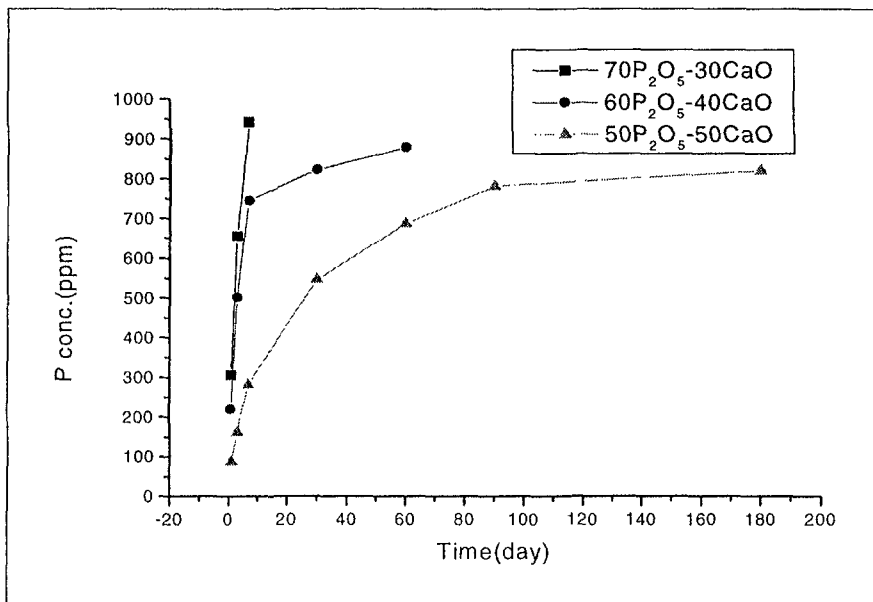


Fig. 2 Comparison of P leachability of P₂O₅-CaO binary glasses

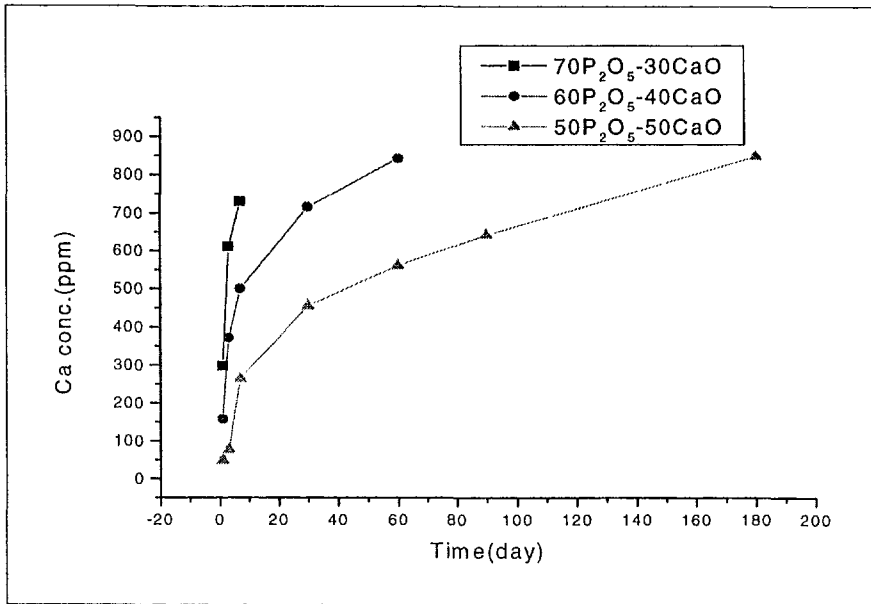


Fig.3 Comparison of Ca leachability of P₂O₅-CaO binary glasses

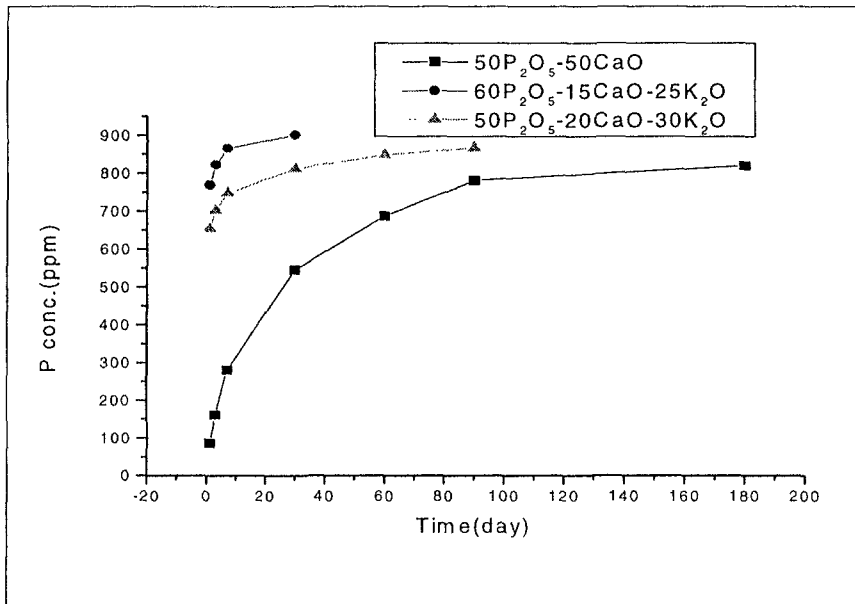


Fig. 4 Comparison of P leachability between P₂O₅-CaO binary glasses and P₂O₅-CaO-K₂O ternary glasses

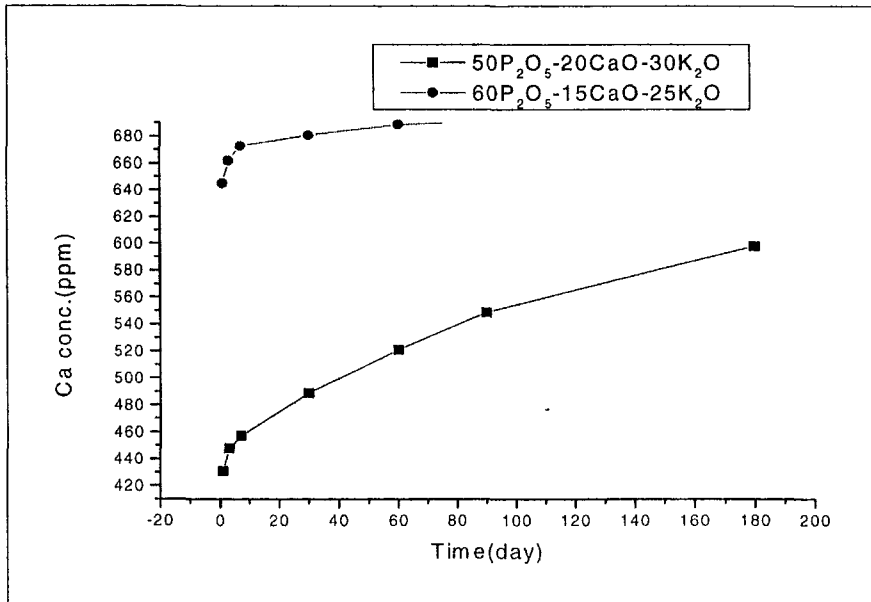


Fig. 5 Comparison of Ca leachability between P₂O₅-CaO binary glasses and P₂O₅-CaO-K₂O ternary glasses

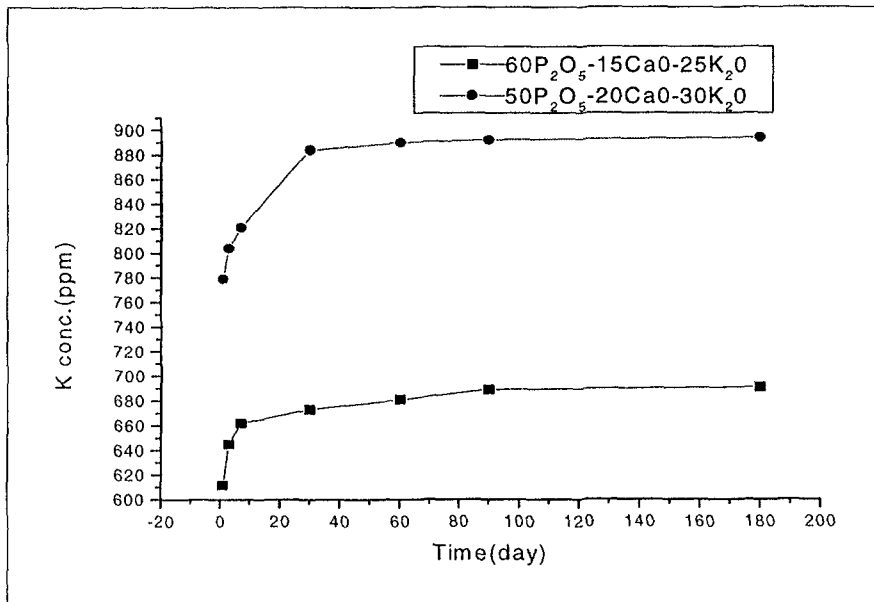


Fig. 6 Comparison of K leachability of P₂O₅-CaO-K₂O ternary glasses

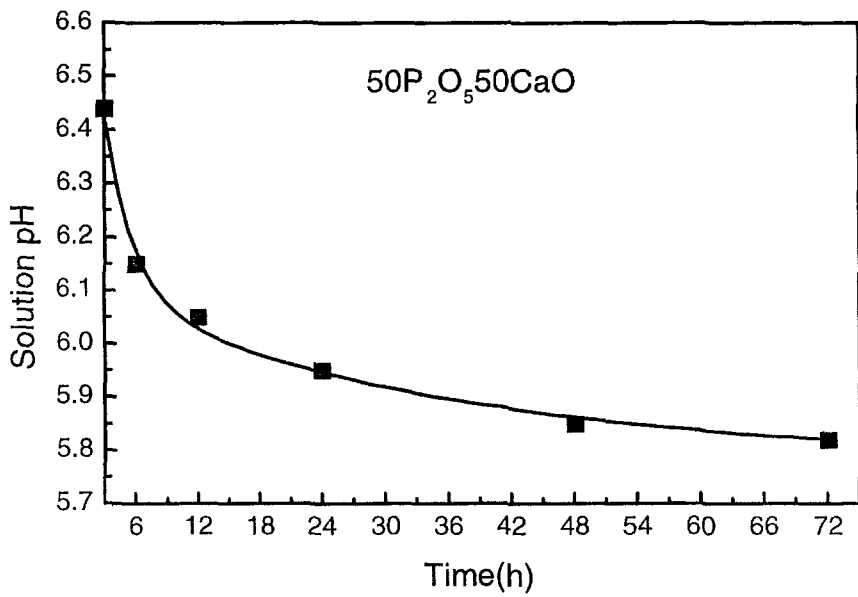


Fig. 7 Variation of solution pH with leaching time

3. 연구수행에 따른 문제점 및 대책

-KPO₃ 유리 중에 질소를 이룬 치까지 넣기 어렵다. 따라서 부원료로 질소원 투입과 여러방식으로 분위기를 조절하여 목표치의 함량을 얻는다. 즉 KPON유리 중에 Ca₃N₂, Mg₃N₂등의 부원료를 첨가할 때 질소성분이 산화되는 경향이 강한데, 이를 방지하기 위해 분위기 및 유리 조성을 적절하게 조절할 계획이다.

-P성분의 발화로 인한 질소함량의 정확한 측정이 불가능하다. 이는 기존의 N₂/O₂분석 외 습식방법을 이용하여 P의 발화가 일어나지 않도록 한다.

-질소함량증진과 내수성 향상을 위해 부원료로 Ca₃N₂, Mg₃N₂등의 첨가와 암모니아 분위기를 질소와 일산화 탄소분위기를 통한 보충실험이 필요하다.

여 백

제 4 장 완효성 비료 제조를 위한 고분자 코팅제의 합성

제 1 절 서 론

1. 연구개발의 필요성

가. 연구개발의 필요성

약물 방출의 목표는 매우 간단. 명료하다. 유효성분을 원하는 시기에 원하는 장소로 배출하는 것이다. 그러나 약물의 종류나 사용 처에 따라 구체적인 약물방출 기구의 선택은 많은 차이를 보일 수 있다. 인체에 직접적으로 투여함을 목표로 할 경우는 물론이고 비료와 같이 방출기구의 실패로 인한 위험성이 상대적으로 적은 경우에도 구체적 용도에 따라 적합한 물질을 선택하는 것이 중요함은 두 말할 나위가 없다. 예를 들어 우리나라의 경우 사계절이 구분되어 있고 따라서 어느 계절에 사용할 것이냐에 따라 적절한 formulation이 채택되어야 한다. 따라서 국내와 현격한 환경차이를 보이는 국외 제품의 무조건적 도입은 그 효용도가 기대에 미치지 못할 경우 또한 드물지 않은 일이다. 자체적인 기술개발의 필요성은 우리의 환경에 맞는 제품을 제공한다는 측면에서는 물론이고 우리나라와 환경과 사용 용도에 차이를 보일 수 있는 해외로의 수출을 기대한다면 더욱 절실한 일이라고 볼 수 있다.

국내의 경작면적은 해를 거듭할수록 줄어들고 있으며 단위면적당의 생산량을 올리려는 노력을 부단히 거듭하고 있다. 따라서 비료산업 또한 더 이상 성장하기 힘든 단계에 도달하였으며 이의 극복을 위하여서는 고부가가치 제품의 개발, 판매가 시급한 실정이라고 볼 수 있다. 방출조절형 비료

는 국내 수요뿐만이 아니라 아세아 여러 국가의 향후 수요가 기대되는 제품으로서 확실한 기술 확보가 시급하다고 판단된다. 현재 약물 방출 기구는 주로 제약사를 중심으로 고가 의약품을 대상으로 하고 있으나 이런 약품 자체는 수입을 전제로 하고 있는 경우가 대부분이라 할 수 있다. 이에 반하여 비료의 고기능화는 기본 유효성분이 국내에서 생산되고 있으므로 고기능화의 영향이 훨씬 직접적으로 반영될 수 있다는 점에서 그 의의가 있다고 할 수 있다.

최근 들어 국내외적으로 환경보호와 친환경적 제품에 대한 관심과 우려가 증대되고 있는 것은 잘 알려진 사실이다. 이러한 경향은 공산품의 경우 최종 제품은 물론 제조과정에 대한 친환경성 검증을 요구하기에 이르렀으며 우리가 먹고 마시는 농산물의 경우에는 두 말할 나위가 없다. 방출조 절형 비료는 방출속도를 조절함으로써 최소한의 양으로서 원하는 용량의 비료를 전달하므로 과잉 투입에 의한 비료의 손실, 토양의 오염 등을 방지함으로써 환경보호에 직접적인 영향을 미칠 수 있다. 또한 비료의 투입 회수를 조절해 줌으로서 이에 따르는 인력의 절감에 의한 경제적 이득도 기대할 수 있을 것이다. 따라서 고기능화에 따르는 제품가격의 상승은 인건비 절감의 효과에 의해 충분히 상쇄될 수 있으리라 생각되며 선진농업형으로 전환중인 우리나라의 농업구조에 바람직한 기술, 개발이라고 할 수 있다.

나. 국내외 관련기술의 현황과 문제점

분자계를 이용한 약물방출 조절의 효시로는 1973년경에 시도된 Yolle 등에 의한 일련의 시도를 들 수 있다. 물론 이 경우에는 사람에게 사용될 수 있는 계이며 비료나 농약과 같은 물질의 경우 그 시발은 훨씬 앞서 있다 할 수 있다. 고분자 물질로서 약물 방출을 조절하는 방법을 우선 물리적 형태로서 분류하자면 크게 두 가지로 나누어 볼 수 있다. 먼저 유효성

분을 고분자 물질과 단순히 섞은 형태의 경우로서 일명 matrix system이라 불린다. 이 경우 matrix를 이루는 고분자 물질이 얼마나 빨리 분해되거나 녹아 나오느냐에 따라 약물방출의 속도가 조절되게 된다. 두 번째로는 고분자 물질이 유효성분과 직접적으로 혼합되어 있지 않고 유효성분을 둘러싸고 있는 형태로서 reservoir system이라 불린다. 이는 항생제나 기타 약품에 사용되는 capsule과 원리적으로는 동일한 것이라 할 수 있다. 한편 약물 방출을 그 구체적인 mechanism에 의해 분류하여 보자면 크게 4가지로 분류할 수 있는데 우선 solvent controlled system을 들 수 있다. 이러한 경우에는 가교성 친수성 고분자로 이루어진 hydrogel이나 encapsulation 등과 같은 reservoir system에서 용매에 의한 팽윤이나 삼투압의 축적에 동반되어 약물이 방출되는 형태의 것이다. 두 번째로는 diffusion controlled system으로서 그 물리적 형태가 어떠한 간에 순수한 확산에 의해서만 약물이 방출되는 경우이다. 세 번째로는 degradation controlled system으로서 matrix system으로 이루어진 계에서 유효성분을 고정시키고 있던 고분자 물질이 분해됨에 따라 약물이 방출되는 경우이다. 마지막으로 가장 세련된 방법인 chemically controlled system으로서 유효성분이 화학적으로 고분자 물질에 결합되어 있으며 pH나 온도 등에 따라 분리되어 방출되는 경우이다.

이런 여러 방법은 각각의 장점과 단점을 지니고 있는데 이것들중 어떤 사항은 구체적 용도에 따라 단점이 될 수도 있고 오히려 장점이 되기도 한다. 또한 어떤 방법을 사용하건 간에 그 계가 어디에 투여될 것이냐에 따라 고분자 물질의 선택이 엄격하게 한정될 수도 있다. 예를 들어 인체내에 투입될 수 있는 고분자 물질은 현재 FDA의 승인이 되어있는 물질이 단 2가지로 한정되어 있기 때문에 아무리 다른 물질의 성능이 좋아도 사용할 여지가 없다. 그러나 농약방출과 같이 인체로의 직접적인 투여가 아닐 경우

에는 비교적 선택의 폭이 넓다고 볼 수 있다. 그러나 이 경우에도 구체적인 제조공정이나 실제 사용할 때의 조건에 따라 실제적인 물질의 선택이나 설계는 능동적으로 변경되어야 함은 물론이다.

다. 앞으로 전망

국내외적으로 환경보존에 관한 관심과 규제가 강화됨에 따라 비료, 살충제 등을 최소한의 양을 투여하고자 하는 연구. 개발노력은 계속될 것은 틀림이 없을 것이다. 이런 노력에는 유효성분의 방출속도를 조절하려는 소극적인 접근으로부터 방출속도 제재의 친환경화 즉, 자연분해가 가능한 소재를 사용하려는 적극적인 접근 등이 포함될 것이다. 각종 동.식물의 종자가 우리의 토양에 적합해야 하듯이 방출속도 조절의 기구나 형태가 우리의 여건에 걸맞아야 만 가장 효과적인 결과를 얻을 수 있으므로 해외기술의 꾸준한 monitoring은 물론 자체 기술의 개발 노력이 무엇보다도 시급하다고 할 수 있다.

라. 기술도입의 타당성

외국으로부터의 기술도입이 불가능한 것은 아니라고 생각된다. 그러나 이러한 종류의 기술의 특성상 현지, 즉 구체적인 사용에 있어서 발생하는 문제점을 해결하고 보완하여야 하는 성격을 지닌 제품의 경우에는 국내 자체의 제품생산 능력은 물론 연구. 개발의 역량을 갖추는 것이 중요하다고 생각된다. 많은 정밀화학 제품의 경우 전자나 기계산업과 같이 구체적 성능과 형태가 결정된 상태에서 공급되는 것이 아니라 사용할 때의 구체적 요건에 부합되게 제품을 설계 공급하여야 하며 여러 형태의 사용자가 존재한다는 점에서 사용자와 제조자 사이의 유기적인 feed back이 필요하다. 따라서 독자적인 연구. 개발 능력을 갖추지 않고 단순 기술도입에 의한 생산

이 선행될 경우 외국기술에 의존하는 비효율성이 발생할 경우가 되리라고 생각된다.

2. 연구개발의 내용과 목적

가. 기존제품의 분석, 정보수집 및 시제품의 제조

가공 기기가 이미 결정되어 있으므로 기존제품의 분석을 통해 주어진 가공기에 적합한 기본적인 물성들을 파악하는 것은 연구의 경제성 및 효율성에 있어서 무엇보다도 중요하다. 1차적으로 분석되어야 할 사항은 고분자 피복의 구성성분이 무엇인가, 가교구조 등의 기본적인 구조적 특성과 그리고 함께 첨가된 물질이 어떠한 종류의 것들인가 하는 것이라 할 수 있다.

먼저 팽윤실험을 통하여 가교구조의 존재유무를 확인하고 DSC, DMA 등의 열분석을 이용하여 유리전이온도를 측정 고분자 소재를 구성하는 요소들을 분석하고 첨가된 부가 물질의 존재유무를 검증한다. 용매 추출에 이은 겔 크로마토그래피 분석을 이용하여 첨가된 부가 물질의 종류(분자량)를 파악하고 그 양을 추정한다. IR 및 UV분석을 통해 화학적 구조의 파악을 시도한다. 이와 병행하여 특허 및 전문기술동향을 조사, 분석하여 완효성 비료용 코팅제의 추진 전략을 확립한다.

앞서의 기존제품 분석을 통한 결과를 바탕으로 시료를 제조하여 방출속도 측정 팀에 제공한다. 앞서의 분석이 시행되어야만 구체적인 사항이 결정되겠지만 현재로 보아서 UV curing이 가능한 고분자로 생각된다. 여기에는 몇 가지 방법이 존재하며 그 구체적인 building block은 상당히 많은 종류가 가능하다. 따라서 대표적인 몇 가지 물질로 제조하고 이의 검증을 통해 가장 적합한 물질을 찾아 나아가는 방법을 선택하여야 할 것이다. 또한 함께 첨가되어야 할 물질들을 선정하여야 하는데 이것은 실제 제조된 제품의

사용 용도에 따라 다양한 grade를 개발하는 데에도 크게 도움이 될 만한 사항이므로 상당한 관심을 기울여야 할 것으로 여겨진다.

나. 가공조건에 적합한 고분자 코팅제의 설계 및 물성의 최적화

1차년도에 제조된 시료의 검증은 실험실적으로 이루어지게 된다. 따라서 주어진 고분자 소재를 사용하여 최적의 방출속도를 내는 코팅의 두께가 도출되더라도 실제의 가공기에서 이 조건에 해당되는 코팅이 된다는 뜻은 아니다. 따라서 실제의 가공기 혹은 pilot scale의 가공기의 조건에 따라 점도나 온도 그리고 경화조건 등을 파악하고 이에 부합되도록 고분자 소재의 구조를 조절하는 작업이 필요하다.

가공조건에 필요한 기본적 사항들이 파악되면 이러한 조건을 충족하는 것을 전제로 고분자 소재의 물리, 화학적 구조를 바꾸어 다양한 방출속도를 발현할 수 있는 조성을 확인할 필요가 있다. 이는 직접적인 목표가 되는 grade이외에 응용시 유용하게 사용될 수 있다.

다. 고분자 코팅제 물성의 최적화 및 차세대 제품의 탐색

2차년도까지의 연구결과, pilot 생산에 성공적이었다 하더라도 본격적인 대량생산을 위하여서는 여러 가지 측면에서 상세한 검토가 필요하다. 예를 들면 수율이나 제품생산의 속도 등을 들 수 있는데 이의 개선을 위해서는 코팅제의 formulation에 변화를 초래할 수밖에 없다. 그러나 이러한 formulation의 변화는 기본적인 물성이나 기능성과 연결되어 있으므로 이 세 가지 요소의 종합적 평가, 분석을 통해 가장 최적의 특성을 지닌 코팅제의 도출이 요구된다. 이러한 작업은 총괄과제, 기업 등과의 유기적인 협력을 필요로 하며 앞서의 개별적인 연구보다 훨씬 실용적인 면에서 중요성을 지닌 작업이라 할 수 있다.

1차적으로는 외국 제품에 비하여 기능이 대등하며 가격적인 측면에서 경쟁력을 갖춘 제품의 개발이 목표지만 코팅소재 자체에 생분해성을 부여하려는 노력과 단순한 코팅이외의 방출속도 기구를 병행하는 등의 고기능화, 친환경화에 대한 연구가 지속되어야 할 것이다.

제 2 절 완료성 비료 제조를 위한 고분자 코팅제의 합성

1. Acryl latex resin을 이용한 고분자 코팅제의 합성

1차 년도에 주로 사용하였던 방법은 styrene 계열의 latex와 acrylate 계열의 latex를 이용하여 polymeric coating material을 합성하였다. 1차 년도의 경우에는 반응의 변수를 Tg에 초점을 맞추어 연구를 진행하였다. 2차 년도에 있어서는 반응의 변수를 molecular weight를 조절하기 위해서 chain transfer agent를 사용하였고 particle size를 조절하기 위하여 surfactant의 양을 조절하면서 중합을 하였으며 가교제를 이용하여 본 연구를 진행하였으며 film formation을 해 본 결과 1차 년도에 비해서는 film의 형성이 1차 년도의 것에 비하여 좋아졌다는 것을 알 수 있었으며 다음의 것에서 소개할 dispersion에 비해서는 film formation이 떨어진다는 것을 알 수 있었다. 합성이 끝난 후 DSC를 이용하여 열분석을 하였고 light scattering을 이용하여 particle size를 측정하였다. 합성에 필요한 반응장치도는 Fig. 2-1, 합성 recipe는 Table 2 - 4는 acryl latex의 합성 recipe이고 Table 2-5는 seed 중합에 의한 recipe이다. Table 2-1 recipe는 monomer대비 surfactant의 양을 2%로 고정시켜 합성을 하는데 chain transfer agent의 영향과 가교제의 양을 달리하면서 합성을 하였다. Table 2-3의 recipe는 monomer대비 surfactant의 양을 3%로 고정시켜 합성을 하는데 chain transfer agent의 영향과 가교제의 양을 달리하면서 합성을 하였다. Table 2-4의 recipe는 monomer대비 surfactant의 양을 4%로 고정시켜 합성을 하는데 chain transfer agent의 영향과 가교제의 양을 달리하면서 합성을 하였다. Table 2-5의 recipe는 monomer대비 surfactant의 양을 5%로 고정시켜 합성을 하는데 chain transfer agent의 영향과 가교제의 양을 달리하면서 합성을 하였다.

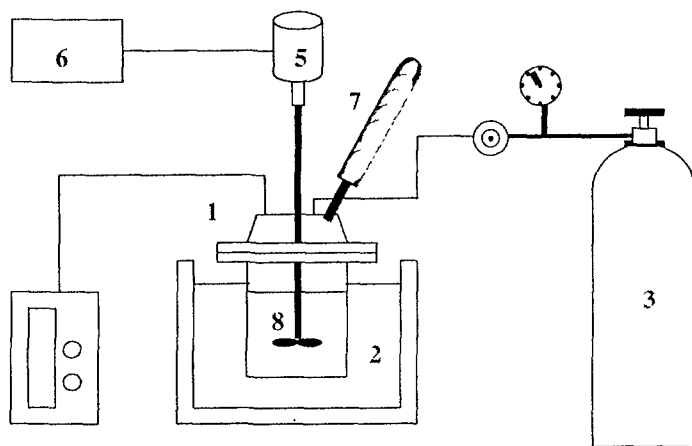


Fig. 2-1 Schematic diagram of the apparatus for the synthesis of acryl emulsion :

- | | |
|----------------------|-----------------|
| 1. Four neck reactor | 2. Water bath |
| 3. Nitrogen bomb | 4. Syringe pump |
| 5. Mechanical motor | 6. Rpm meter |
| 7. Condenser | 8. Stirrer |

Table 2-1. Monomer compositions used for synthese of the acryl latex

| | | Y1 | D1 | G1 |
|---------------------------|--------------|-------|-------|-------|
| Monomer | MMA | 238 | 238 | 238 |
| | BA | 125.7 | 125.7 | 125.7 |
| | MAA | 11.3 | 11.3 | 11.3 |
| Surfactant | Triton X-100 | 5 | 5 | 5 |
| | SLS | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| Solvent | DDI | 625 | 625 | 625 |
| | Water | 1.875 | 1.875 | 1.875 |
| Initiator | APS | | | |
| CTA ^a | L-Mercaptan | * | 7.5 | * |
| | | * | * | 7.5 |
| CLA ^b | EGDMA | | | |
| Theoretical solid content | | 37.5% | 37.5% | 37.5% |

a : chain transfer agent

b : cross linking agent

Table 2-2. Monomer compositions used for synthese of the acryl latex

| | | Y2 | D2 | G2 |
|---------------------------|--------------|-------|-------|-------|
| Monomer | MMA | 238 | 238 | 238 |
| | BA | 125.7 | 125.7 | 125.7 |
| | MAA | 11.3 | 11.3 | 11.3 |
| Surfactant | Triton X-100 | 7.5 | 7.5 | 7.5 |
| | SLS | 3.75 | 3.75 | 3.75 |
| Solvent | DDI Water | 625 | 625 | 625 |
| Initiator | APS | 1.875 | 1.875 | 1.875 |
| CTA | L-Mercaptan | * | 7.5 | * |
| CRA | EGDMA | * | * | 7.5 |
| Theoretical solid content | | 37.5% | 37.5% | 37.5% |

a : chain transfer agent

b : cross linking agent

Table 2-3. Monomer compositions used for synthese of the acryl latex

| | | Y3 | D3 | G3 |
|----------------------------------|---------------------|-----------|-----------|-----------|
| Monomer | MMA | 238 | 238 | 238 |
| | BA | 125.7 | 125.7 | 125.7 |
| | MAA | 11.3 | 11.3 | 11.3 |
| Surfactant | Triton X-100 | 10 | 10 | 10 |
| | SLS | 5 | 5 | 5 |
| Solvent | DDI Water | 625 | 625 | 625 |
| Initiator | APS | 1.875 | 1.875 | 1.875 |
| CTA | L-Mercaptan | * | 7.5 | * |
| CRA | EGDMA | * | * | 7.5 |
| Theoretical solid content | | 37.5% | 37.5% | 37.5% |

a : chain transfer agent

b : cross linking agent

Table 2-4. Monomer compositions used for synthese of the acryl latex

| | | Y4 | D4 | G4 |
|----------------------------------|---------------------|-------|-------|-------|
| Monomer | MMA | 238 | 238 | 238 |
| | BA | 125.7 | 125.7 | 125.7 |
| | MAA | 11.3 | 11.3 | 11.3 |
| Surfactant | Triton X-100 | 12.5 | 12.55 | 12.5 |
| | SLS | 6.25 | 6.25 | 6.25 |
| Solvent | DDI Water | 625 | 625 | 625 |
| Initiator | APS | 1.875 | 1.875 | 1.875 |
| CTA | L-Mercaptan | * | 7.5 | * |
| CRA | EGDMA | * | * | 7.5 |
| Theoretical solid content | | 37.5% | 37.5% | 37.5% |

a : chain transfer agent

b : cross linking agent

Table 2-5. Monomer compositions used for syntheses of seed emulsion polymerization

| | | S1-G2 | S2-G2 | S1-Y2 |
|----------------------|--------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Seed | | G2 | S1-G2 | Y2 |
| Monomer | MMA | 120 | 80 | 120 |
| | BA | 74 | 120 | 74 |
| | MAA | 6 | * | 6 |
| Solvent | DDI Water | 333 | 333 | 333 |
| Buffer | NaHCO₃ | * | 0.64 | * |
| Initiator | APS | 1 | 1 | 1 |
| Solid content | | 37.6 | | 37.7 |
| Tg | | | | ? |
| Particle size | | ? | | ? |
| | | | | |

2 Acryl latex와 Halogenate latex의 blend에 의한 고분자 코팅제의 제조 그리고 (주) 조비의 coating material인 PVDC를 이용하여 연구를 수행하고 있으며 이 material도 결정성을 가지고 있기 때문에 barrier property를 가지고 있으며 여러 편의 연구 결과를 보아 가능성이 매우 높아 보이는 것으로 판단된다. 또한 이와 흡사한 PVDF를 이용하여 연구를 진행중인데 이 material 또한 상당한 barrier property를 갖는 것으로 보이는데 PVDC와 마찬가지로 기계적 물성과 substrate와의 adhesion이 상당히 떨어지는 것으로 판단이 된다. 그래서 이를 modify시키기 위하여 acryl계열의 latex와 physically blend 하여 mechanical property를 측정 한 결과 더 좋은 물성이 나타남을 알 수 있었고 adhesion 또한 향상됨을 알 수 있었다. Blending의 방법으로는 latex, solvent 방법을 이용하여 blend하였다. PVDC와 acrylic acid가 1,3%들어 있는 latex와 blend하였다. Latex blending, solvent blending은 무게비율로 하여 각각 8/2, 5/5, 2/8 blend하여 그에 대한 거동을 살폈다.

3 PEAA의 dispersion에 의한 고분자 코팅제의 제조

미국이나 유럽에서는 이미 paper cup이나 내수용 제품을 만들기 위하여 PEAA를 이용하여 coating을 한 결과 상당한 성능을 발휘하는 것으로 알려져 있는 Primacor를 이용하여 coating material로 이용하고 있다. Primacor의 제품에도 여러 가지가 있지만 우리가 사용하는 데에는 어느 정도 acrylic acid의 함량이 많은 것을 사용하는 것이 물상에서 분산을 시키는데 쉽게 분산을 시킬 수 있다. Primacor에는 여러 가지가 있는데 fertilizer coating을 하는 데에도 실제 이용이 되어지고 있다고 한다. 실제로 연구한 바에 의하면 Primacor3460의 경우에는 acrylic acid가 약 9% 정도 들어 있으며 물에서 dispersant를 이용하여 dispersion을 시도하였으

나 4시간이 흘러도 dispersion을 시킬 수 없었으며 실제 이것을 dispersion시키기 위해서는 24시간이 필요하다는 것을 문헌상 알 수 있었으며 2시간 이내에서 dispersion을 시킬 수 있는 Primacor 5980을 이용하여 연구를 진행했다. 위의 scheme I는 대표적인 그림을 나타내고 있다. 여기에서는 sodium hydroxide를 이용하여 dispersion 시킨 그림을 나타내고 있는데 <stage II>에서는 primacor 5980이 열과 dispersion agent인 sodium hydroxide에 의해서 서서히 물에 분산되는 것을 간략하게 나타낸 것이고 <stage III>는 acid group이 base에 의해서 neutralized된 것을 보여주고 있으며 마치 latex 처럼 particle이 만들어 질것이다. 다음의 dispersion recipe를 보면 알 수 있듯이 sodium hydroxide뿐만 아니라 base로 작용하는 ammonium hydroxide와 그리고 potassium hydroxide를 이용하여 dispersion을 하였다. Dispersion을 하는데 있어서 dispersion을 완전히 시키기 위해서는 dispersion 시키려는 물질의 acid group을 neutralized 해야하는데 우리가 연구한 Primacor 5980은 acid group이 20% 들어있는 것으로서 sodium hydroxide나 다른 dispersion agent의 molar ratio를 계산하여 1 - 0.05로 바꾸어 가면서 연구를 진행하였다. 그리고 molar ratio에 따라서 neutralized된 particle의 size가 변화하게 되는데 수십 나노미터에서 1.5마이크로미터까지 dispersion을 할 수 있었다. 또한 solid content를 20-25%로 변화시키면서 연구를 수행하였다. 이론적으로는 solid content가 20%정도인데 실제 dispersion을 한 후의 실험적인 solid content는 약 25%정도이었다. Fig. 2-7은 PEAA를 분산시키기 위한 분산장치도를 나타내고 있으며, Fig.2-8의 recipe는 ammonium hydroxide(A)를 이용하여 solid content와 molar ratio를 조절하면서 분산한 것이다. Fig. 2-8의 recipe는 sodium hydroxide(N)를 이용하여 solid content(25%,15%)와 molar ratio(acrylic acid에 대한 ratio 각각 0.5, 0.25) 를 조절하면

서 분산한 것이다. Fig. 2-9의 recipe는 ammonium hydroxide(A)를 이용하여 solid content와 molar ratio를 1-0.05로 조절하면서 분산한 것이다. 그러나 A5의 경우에는 완전하게 dispersion을 시킬 수가 없었고 약 20%의 pellet이 남아 있는 것을 알 수 있었다. Fig. 2-9의 recipe는 ammonium hydroxide(A)를 이용하여 solid content와 molar ratio를 1-0.05로 조절하면서 분산한 것이다. 그러나 A10의 경우에는 완전하게 dispersion을 시킬 수가 없었고 약 20%의 pellet이 남아 있는 것을 알 수 있었다. Fig. 2-10의 recipe는 sodium hydroxide(S)를 이용하여 solid content와 molar ratio를 1-0.05로 조절하면서 분산한 것이다. 그리고 theoretical solid content는 20%정도로 하였으나 실제의 experimental solid content는 24-26%정도였다. 그리고 S-1이나 S-2의 경우에 있어서는 gel이 형성되었다. Fig. 2-11의 recipe는 sodium hydroxide(S)를 이용하여 solid content와 molar ratio를 1-0.05로 조절하면서 분산한 것이다. 그리고 theoretical solid content는 15%정도로 하였으나 실제의 experimental solid content는 18-20%정도였다. Fig. 2-12의 recipe는 potassium hydroxide를 이용하여 P1-P5는 solid content를 20%로 하고 molar ratio를 1-0.05로 조절하면서 분산한 것을 나타내고 있으며, Fig. 2-13은 ammonium hydroxide와 potassium hydroxide를 섞어서 분산시킨 recipe이다.

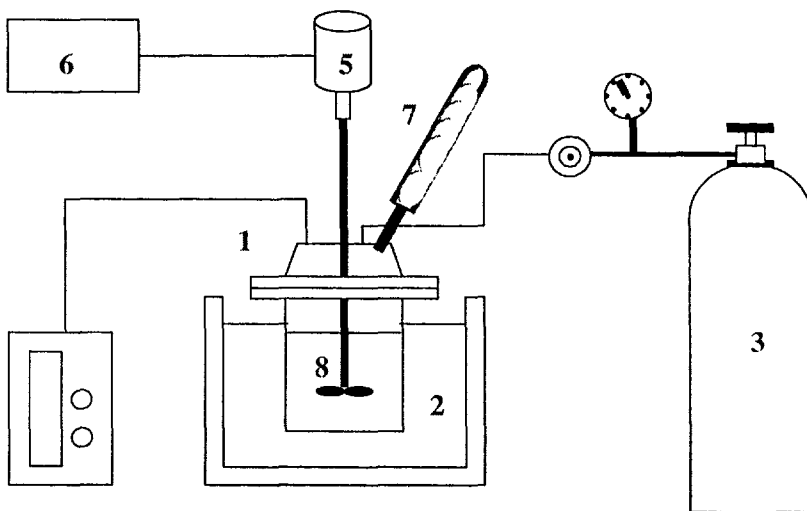
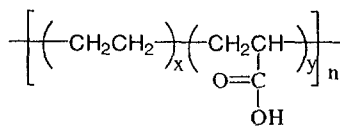


Fig. 2-2 Schematic diagram of the apparatus for the synthesis of acryl emulsion :

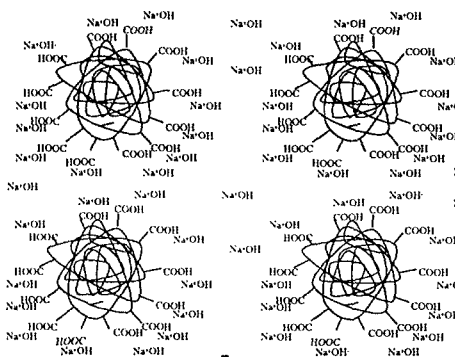
- | | |
|----------------------|-----------------|
| 1. Four neck reactor | 2. Water bath |
| 3. Nitrogen bomb | 4. Syringe pump |
| 5. Mechanical motor | 6. Rpm meter |
| 7. Condenser | 8. Stirrer |

<Stage I>



<Stage II>

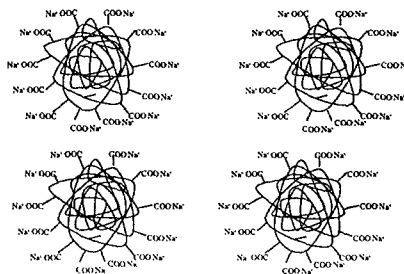
Dispersion agent : NaOH
Dispersion temp. : 110-120°C



<Stage III>



Dispersion time : 2hr



<The representative Dispersion, scheme II>

Table 2-6 Recipe for the dispersion of PEAA by ammonium hydroxide

| | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 |
|-------------------------|------------|------------|------------|------------|
| Primacor 5980 | 150 | 90 | 150 | 90 |
| Ammonia water | 28.5 | 17.1 | 14.3 | 8.5 |
| DDI water | 421.5 | 492.9 | 435.7 | 501.5 |
| Molar ratio | 0.5 | 0.5 | 0.25 | 0.25 |
| T. solid content | 25% | 15% | 25% | 15% |

Table 2-7 Recipe for the dispersion of PEAA by sodium hydroxide

| | S-1 | S-2 | S-3 | S-4 |
|-------------------------|------------|------------|------------|------------|
| Primacor 5980 | 150 | 90 | 150 | 90 |
| NaOH | 18.8 | 11.3 | 9.4 | 5.65 |
| DDI water | 431.3 | 498.7 | 440.6 | 504.3 |
| Molar ratio | 0.5 | 0.5 | 0.25 | 0.5 |
| T. solid content | 25% | 15% | 25% | 15% |

Table 2-8 Recipe for the dispersion of PEAA by
ammonium hydroxide

| | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-5 |
|-------------------------|------|-------|-------|-------|-------|
| Primacor5980 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| Ammonia water | 85 | 42.5 | 21.3 | 8.5 | 4.3 |
| DDI water | 715 | 757.5 | 778.7 | 791.5 | 795.7 |
| Molar ratio | 1 | 0.5 | 0.25 | 0.1 | 0.05 |
| T. solid content | 20% | 20% | 20% | 20% | 20% |
| E. solid content | 25.1 | 25.3 | 25.4 | 22.2 | * |

Table 2-9 Recipe for the dispersion of PEAA by
ammonium hydroxide

| | A-6 | A-7 | A-8 | A-9 | A-10 |
|-------------------------|-------|-------|------|-------|-------|
| Primacor | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| Ammonia water | 63.8 | 31.9 | 16 | 6.4 | 3.2 |
| DDI water | 786.2 | 818.1 | 834 | 843.6 | 846.8 |
| Molar ratio | 1 | 0.5 | 0.25 | 0.1 | 0.05 |
| T. solid content | 15% | 15% | 15% | 15% | 15% |
| E. solid content | * | 15.2 | 15.4 | 13.3 | * |

Table 2-10 Recipe for the dispersion of PEAA by sodium hydroxide

| | S-1 | S-2 | S-3 | S-4 | S-5 |
|-------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Primacor | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| Sodium hydroxide | 50 | 25 | 12.5 | 5 | 2.5 |
| DDI water | 750 | 775 | 787.5 | 795 | 797.5 |
| Molar ratio | 1 | 0.5 | 0.25 | 0.1 | 0.05 |
| T. solid content | 20% | 20% | 20% | 20% | 20% |

Table 2-11 Recipe for the dispersion of PEAA by sodium hydroxide

| | S-6 | S-7 | S-8 | S-9 | S-10 |
|-------------------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| Primacor | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| Sodium hydroxide | 37.5 | 18.8 | 9.4 | 3.8 | 1.9 |
| DDI water | 812.5 | 831.2 | 840.6 | 846.2 | 848.1 |
| Molar ratio | 1 | 0.5 | 0.25 | 0.1 | 0.05 |
| T. solid content | 15% | 15% | 15% | 15% | 15% |

Table 2-12 Recipe for the dispersion of PEAA by potassium hydroxide

| | P-1 | P-2 | P-3 | P-4 | P-5 |
|----------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Primacor | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| Potassium hydroxide | 70 | 35 | 17.5 | 7 | 3.5 |
| DDI water | 730 | 765 | 782.5 | 793 | 796.5 |
| Molar ratio | 1 | 0.5 | 0.25 | 0.1 | 0.05 |
| T. solid content | 20% | 20% | 20% | 20% | 20% |

Table 2-13 Recipe for the dispersion of PEAA by ammonium hydroxide and potassium hydroxide mixture

| | AP-1 | AP-2 | AP-3 |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|
| Primacor5980 | 200 | 200 | 200 |
| NH4OH | 21.3 | 14.9 | 8.5 |
| KOH | 12.2 | 8.5 | 4.9 |
| DDI Water | 766.5 | 776.6 | 786.6 |
| Molar ratio | 0.5 | 0.35 | 0.2 |
| T.S.Content | 20% | 20% | 20% |
| E.S.Content | 24.6% | 25.2% | 25% |

제 3 절 고분자코팅제의 특성 및 물성평가

1. Acryl latex의 물성결과

가. Acryl latex의 particle size

Table3-1의 Light scattering 결과를 보면 Particle size가 65-75nm 정도의 latex를 만들 수 있었는데 이것을 film formation해본 결과 particle size가 작으면 film formation이 큰 것에 비하여 상대적으로 잘되는 것을 알 수 있었다.

나. Acryl latex의 DSC열분석

Fig. 3-1는 acryl latex를 합성한 후 열분석 결과 Glass transition temperature가 40-50℃사이에서 나타나는 것을 알 수 있었고 일반적으로 이러한 latex로 film formation을 했을 때는 Tg에서 10℃이상의 온도나 10℃이하에서 즉 Tg를 전후로 해서 10℃범위에서는 film formation이 잘되지만 그온도를 벗어나면 crack이 발생하게 된다. 그러므로 일반적으로 coating 조건도 이에 맞춰야 한다는 단점을 가지고 있다.

다. Acryl latex의 기계적 특성

Fig. 3-2 - Fig.3-4는 Urea solution(20wt%)에서 aging을 시키면서 Inston을 사용하여 mechanical test를 한 결과 data를 보면 알 수 있듯이 yield stress의 경우에는 약 10일이 지나지 않아서 급격하게 감소하는 것을 알 수 있었고 10일이 지난 후에는 stress의 감소 폭이 완만해지는 것을 알 수 있었고 yield strain의 경우에는 거의 변화가 없었다는 것을 알 수 있었다.

Table 3-1 Particle size and particle size distribution for Acyl latex samples used in this study

| Sample ID | Particle size(nm) | Sample ID | Particle size(nm) |
|-----------|-------------------|-----------|-------------------|
| Y1 | 64 | D3 | 74 |
| Y2 | 65 | D4 | 71 |
| Y3 | 77 | G1 | 68 |
| Y4 | 72 | G2 | 71 |
| D1 | 77 | G3 | 77 |
| D2 | 67 | G4 | 73 |

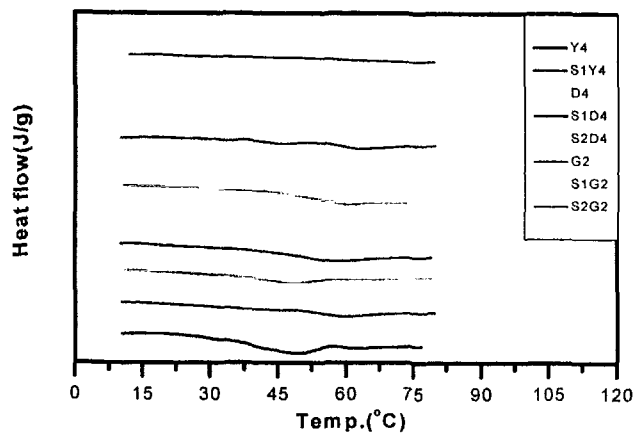


Fig.1 Latex를 합성한 후 heating rate를 10°C/min으로 하여 10°C-80°C까지 scan하였다.

Fig.3-1 DSC behavior of Acyl latex

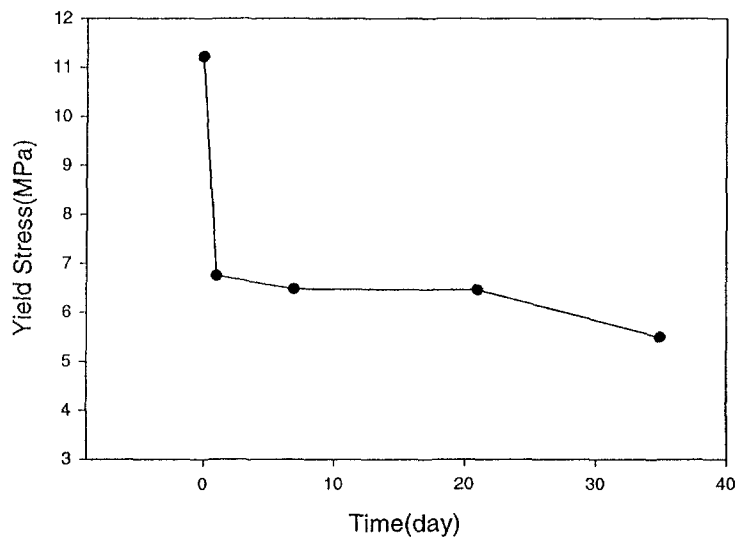


Fig. 3-2 Mechanical properties of Acryl latex Yield stress vs. Time

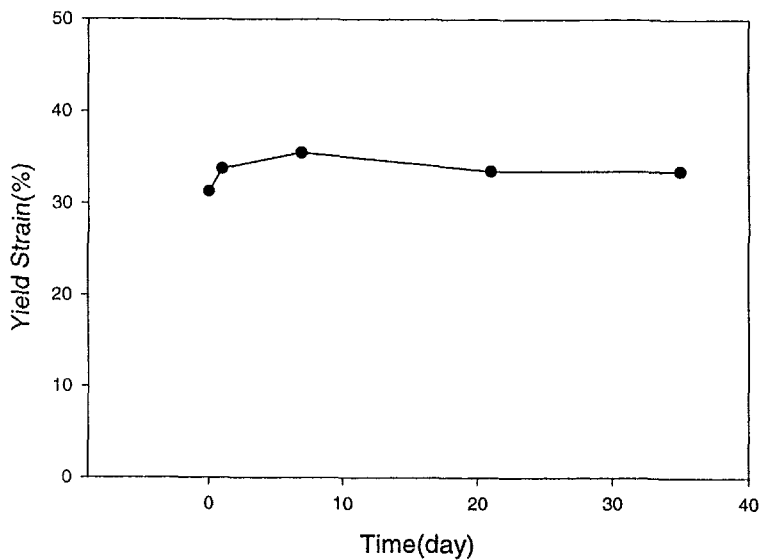


Fig. 3-3 Mechanical properties of Acryl latex Yield strain vs. Time

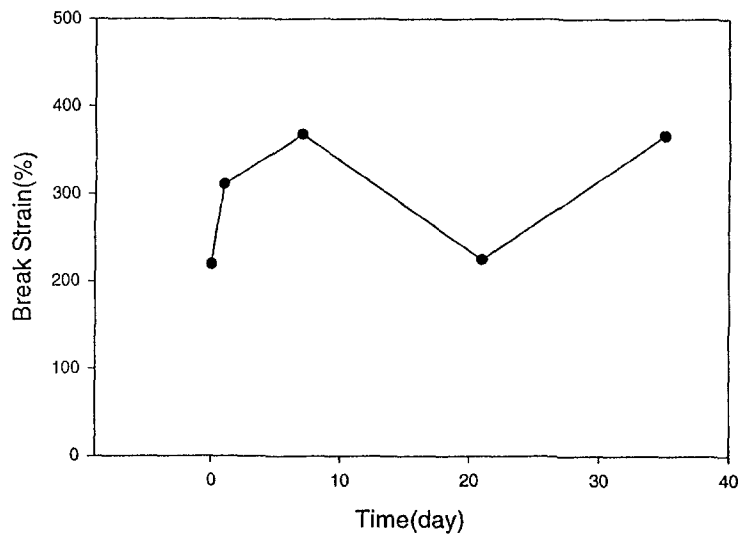


Fig. 3-4 Mechanical properties of Acryl latex Break strain vs. Time

2 Acryl latex와 halogenate latex의 blend에 의한 물성결과

가. DSC에 의한 열분석 결과

Fig. 3-5 - 3-8은 DSC에 의한 열분석 결과이다. 열분석 결과에 의하면 거시적인 관점에서는 single Tg가 나타나는 PVDC와 acryl latex가 무결정성 영역에서 miscible한 것으로 판단이 된다. 그리고 latex blend와 solvent blend의 경우 모두 single Tg가 나타나는 것을 알 수 있었다. 그러나 여기에서 주목을 해야 할 부분은 PVDC/L1(5/5) 영역을 기준으로 준결정성 고분자인 PVDC의 결정부분이 사라진다는 것이다. 이는 무결정성 영역에서 miscibility가 증가하여 이러한 현상이 관찰되는 것으로 판단된다. 이는 blend할 때의 mixing의 효과에 의한 것으로 판단된다. Latex blend와 solvent blend를 비교하면 같은 조성에서 항상 solvent blend한 시료가 더 낮은 유리전이 온도를 보이는데 이는 solvent blend시 molar mixing이 이루어져 PVDC의 모든 무결정성영역이 acryl성분과 mixing이 되지만 입자의 형태를 유지한채 mixing한 latex blend의 경우는 완전한 molar level의 mixing이 이루어지지 못하고 내부의 PVDC 무결정성영역과 혼합에 참여하지 못함을 의미한다. 그러나 그 양이 너무 작아서 DSC로 detecting이 되지 않았다. 결정화도는 acryl 성분이 증가할수록 감소되는 경향을 보였다. 결정화도의 감소 추세은 역시 solvent blend의 경우가 더 심해 위에서 언급한 것을 뒷받침하는 근거가 된다. 그리고 이중의 용융피크가 나타나는 현상은 아마도 서로 다근 2개의 결정형태가 존재한다는 것을 시사한다.

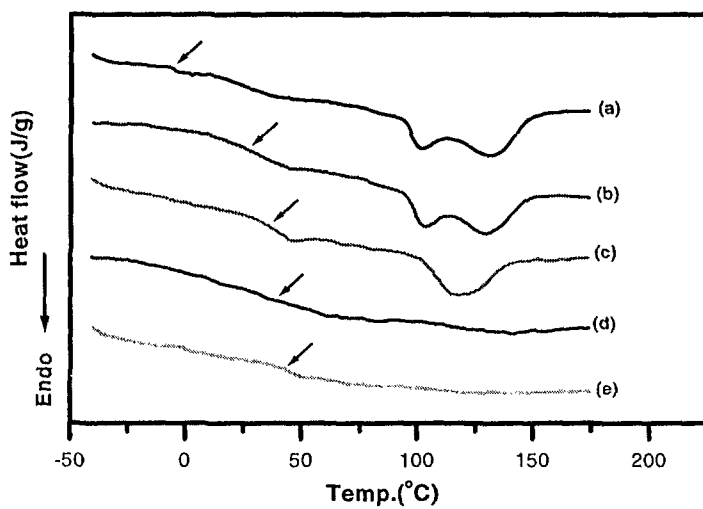


Fig. 3-5 DSC thermograms of PVDC/L1(acrylic acid content 1%) latex blend : (a) PVDC/L1(100:0), (b) PVDC/L1(80:20), (c) PVDC/L1(50:50), (d) PVDC/L1(20:80), (e) PVDC/L1(0:100)

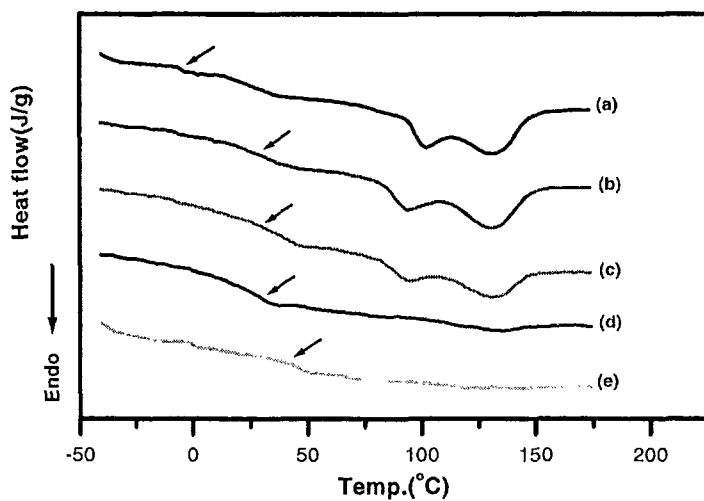


Fig. 3-6 DSC thermograms of PVDC/L3(acrylic acid content 3%) latex blend : (a) PVDC/L1(100:0), (b) PVDC/L1(80:20), (c) PVDC/L1(50:50), (d) PVDC/L1(20:80), (e) PVDC/L1(0:100)

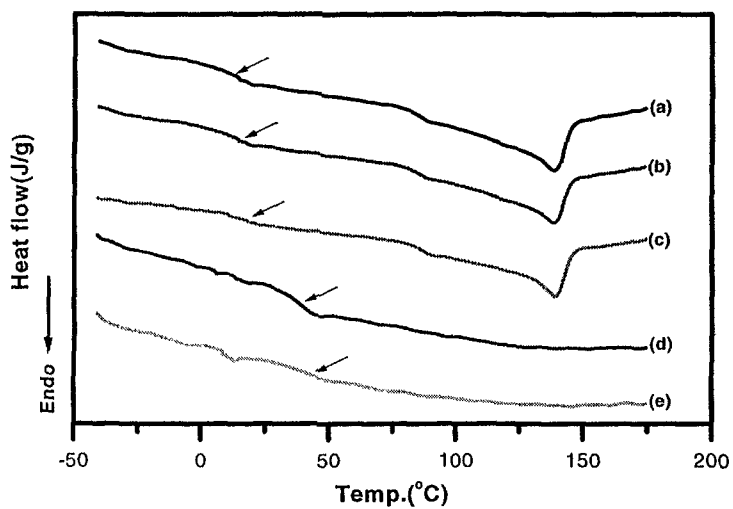


Fig. 3-7 DSC thermograms of PVDC/LI(acrylic acid content 1%) solvent blend : (a) PVDC/LI(100:0), (b) PVDC/LI(80:20), (c) PVDC/LI(50:50), (d) PVDC/LI(20:80), (e) PVDC/LI(0:100)

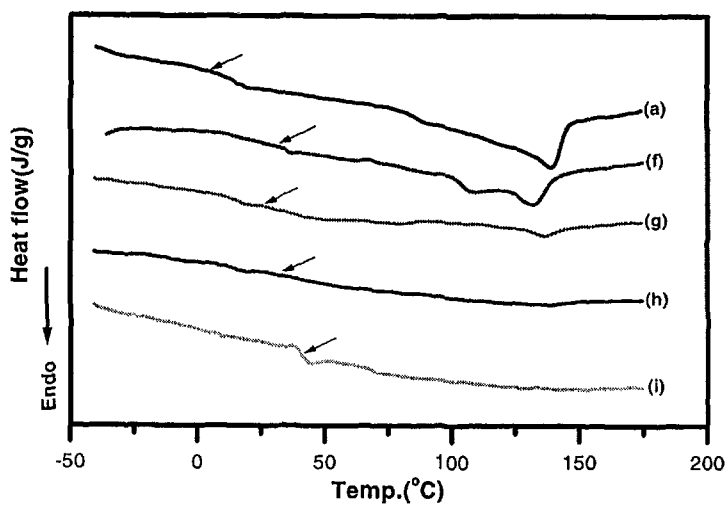


Fig. 3-8 DSC thermograms of PVDC/L3(acrylic acid content 3%) latex blend : (a) PVDC/L1(100:0), (b) PVDC/L1(80:20), (c) PVDC/L1(50:50), (d) PVDC/L1(20:80), (e) PVDC/L1(0:100)

나. Blend에 의한 기계적 물성

PVDC latex의 기계적 물성은 mechanical strength는 좋으나 brittle하다. 그러나 acryl계열의 고분자는 PVDC에 비하여 상대적으로 mechanical strength는 약하지만 상대적으로 ductile하다. Fig. 3-9 - 3-11 blend를 한 결과 기계적 특성이 향상된다는 것을 알 수 있다. Latex상태로 blend했을 경우와 solvent blend했을 경우의 물성의 차이가 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 위에서도 언급했듯이 solvent blend의 경우가 amorphous영역에서 mixing이 잘되어 이러한 결과가 나온 것으로 여겨진다. carboxylic acid의 양이 증가함에 따른 elongation의 변화는 별다른 차이점을 발견할 수 없다. 그러나 여기에서 주목할점은 solvent blend를 했을 경우가 latex상태로 blend를 했을 경우보다 인장강도나 modulus가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 열분석의 결과에서도 언급했듯이 molecular level의 mixingy 과에 의한 것으로 판단된다.

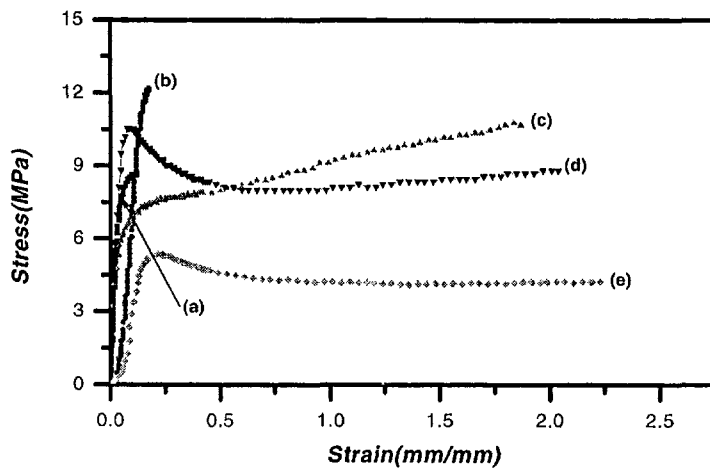


Fig. 3-9 Stress-Strain curves for PVDC/L1(acrylic acid content 1%) latex blend : (a) PVDC/L1(100:0), (b) PVDC/L1(80:20), (c)PVDC/L1(50:50), (d) PVDC/L1(20:80), (e) PVDC/L1(0:100)

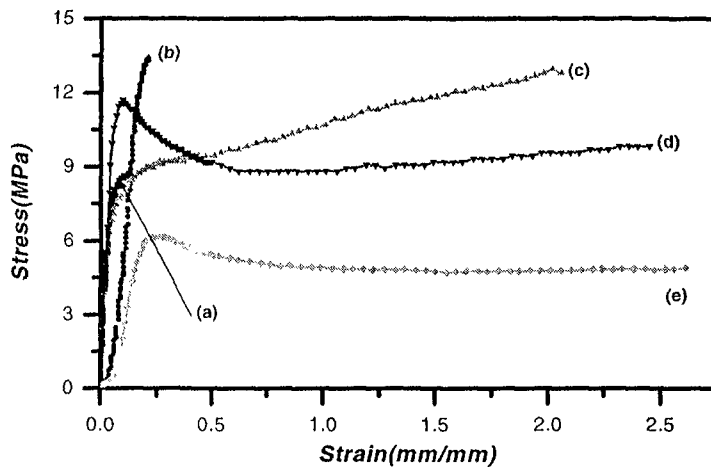


Fig. 3-10 Stress-Strain curves for PVDC/L3(acrylic acid content 3%) latex blend : (a) PVDC/L1(100:0), (b) PVDC/L1(80:20), (c) PVDC/L1(50:50), (d) PVDC/L1(20:80), (e) PVDC/L1(0:100)

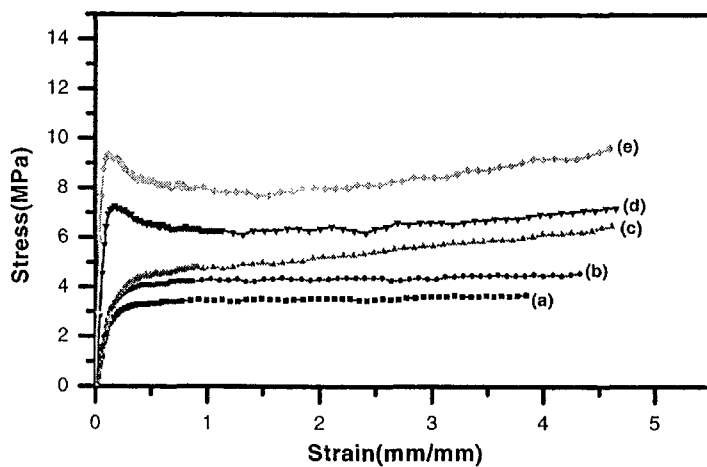


Fig. 3-11 Stress-Strain curves for PVDC/L3(acrylic acid content 3%)
 solvent blend : (a) PVDC/L1(100:0), (b) PVDC/L1(80:20),
 (c)PVDC/L1(50:50), (d) PVDC/L1(20:80), (e) PVDC/L1(0:100)

3 PEAA의 물성결과

가. DSC에 의한 열분석 결과

PEAA(acrylic acid 20wt%) raw material과 여섯 개의 분산 시료에 대한 DSC thermogram을 Fig. 3-12, Table 3-2에 나타내었다. 순수한 폴리에틸렌의 용융열량이 293(J/g)이라는 것을 이용하여 각각의 시료에 대한 결정화도를 계산하였다.

Fig.3-12의 (a)에 관찰된 결과에 의하면 Counter ion이 존재하지 않는 순수한 PEAA의 결정화도는 25.4% 정도라는 것을 알 수 있었다. Fig.3-12의 (e), (f), (g)와 Table 3-2에 관찰된 결과와 같이 수산화나트륨으로 분산시킨 경우에는 하나의 용융열 피크가 나타난다. 이것은 이온 집합체가 결정을 만드는데 영향을 주지 않는다는 것을 시사한다. 더욱이 결정화도는 오히려 카운터 이온의 양이 감소하면 같이 줄어든다. 일반적으로 이온그룹들의 회합속도는 결정화도 속도보다 훨씬 빠른 것으로 알려져 있고 따라서 중화도가 증가하면 줄어드는 것으로 예측할 수 있다. 그러나 폴리에틸렌은 그 순수한 형태에서도 결정화의 현상은 여러 복합적인 인자들에 의해 지배되는 복잡한 현상이며 이온그룹이 포함된 공중합체의 결정화도에 관해서는 제한된 정보만이 발표되어 있다. Poly(ethylene-co-methacrylic acid)를 대상으로 한 Kutsumizu연구에서 다양한 종류의 양이온에 대해 모두 중화도가 증가할수록 결정화도가 감소하는 것으로 발표한바 있다. 또한 Tsujita그룹의 보고에서도 동일한 공중합체를 Na와 Zn이온으로 중화시켰을 경우 결정화도는 중화도의 증가에 따라 감소하는 것으로 보고하고 있다. 그러나 Tsujita등의 연구에서 중화도가 90%이상의 범위에서는 오히려 결정화도가 중화도에 따라 증가하는 현상을 보고한바 있으며 본 실험에서 사용한 공중합체의 경우 위의 두 연구자가 사용했던 공중합체가 약 5%내외의 이온성 단량체가 포함된 것과는 달리 20 mole %의 이온성 단량체가 포함된

것은 분명한 차이점이다. 또한 Tsujita 등의 연구에서 열처리를 할 경우 약 100시간 이후에도 지속적인 결정화가 진행되었다는 결과를 감안하면 이온 그룹의 회합이 결정화에 동반되는 사슬의 이동을 근원적으로 방해하지 않는다고 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 시료와 같이 상당량의 비 결정성 단량체가 포함되어 있을 경우 폴리에틸렌 주쇄 자체의 결정화 가능성은 이미 충분한 정도로 낮아져 있으며 이온성 회합체의 존재는 오히려 핵형성을 촉진시켜 결정화도를 촉진시키는 결과를 초래한다고도 해석할 수 있다. 한편 전체적인 결정화도는 수산화나트륨을 사용하였을 경우가 수산화암모늄을 사용한 경우보다 훨씬 낮은 경향을 보이고 있다. 한편 Fig. 2(b, c, d)의 수산화암모늄으로 분산시킨 경우 수산화나트륨을 사용한 e, f, g와는 달리 두 개의 용접 흡열 피크가 나타난다. 이와 관련하여서는 폴리에틸렌계 이오노머의 경우 두 개의 서로 다른 결정형태 즉, chain-folded lamellae와 bundle-like crystal가 존재한다는 보고가 존재하나, 왜 이런 현상이 수산화암모늄으로 분산시킨 경우에만 일어나는지는 또 다른 연구의 대상으로 남아있다.

나. Light scattering에 의한 particle size의 측정결과

particle을 측정해본 결과 poly(ethylene-co-acrylic acid)의 acrylic acid의 중성화도를 증가시킬수록 particle의 크기는 감소한다는 것을 알 수 있었다.

다. PEA 필름의 기계적 물성 결과

Fig. 3-13 - 3-18은 Urea solution에 6주동안 ageing을 시키면서 기계적 물성을 관찰한 결과 strength가 latex와 비교하여 물성이 떨어지지 않는다는 것을 알 수 있었으며 elongation이 latex와 비교하여 더 우수하다는

것을 알 수 있었다. 또한 수산화나트륨으로 분산시킨 시료의 필름이나 수산화암모늄으로 분산시킨 필름을 비교하면 미세한 차이는 있지만 거의 같은 거동을 보였으며 중성화도 높아질수록 기계적 성질이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

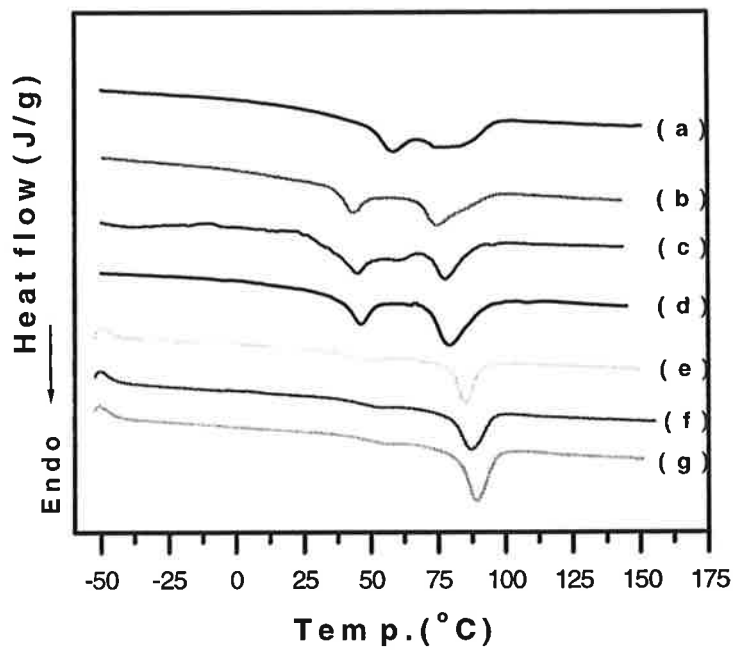


Fig. 3-12 DSC thermograms of PEAA: (a) PEAA raw material, (b) NH_4^+ neutralized 12.5%, (c) NH_4^+ neutralized 25%, (d) NH_4^+ neutralized 50%, (e) Na^+ neutralized 12.5%, (f) Na^+ neutralized 25%, (g) Na^+ neutralized 50%.

| Samples | T _{mi} (°C) | T _{mi} (°C) | H _f (J/g) | Crystallinity (%) |
|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|
| PEAA raw material | 57 | 75 | 74.3 | 25.4 |
| PEAA-NH ₄ OH 12.5% ^a | 43.5 | 74.6 | 61.3 | 21 |
| PEAA-NH ₄ OH 25% | 44.6 | 77.7 | 63.3 | 21.6 |
| PEAA-NH ₄ OH 50% | 46.2 | 79.1 | 68.4 | 23.3 |
| PEAA-NaOH 12.5% | | 85.2 | 23.2 | 8 |
| PEAA-NaOH 25% | | 87 | 26.6 | 9.1 |
| PEAA-NaOH 50% | | 89.3 | 27.5 | 9.4 |

Table 3-2 The melting temperature of PEAA disperses samples, and its heat of fusion.

a Poly(ethylene-co-acrylic acid)의 acrylic acid percentage neutralization

| Samples | Dn(nm) | Dw(nm) | Dw/Dn |
|---|--------|--------|-------|
| PEAA-NH ₄ OH 12.5% ^a | 143 | 167 | 1.17 |
| PEAA-NH ₄ OH 25% | 70 | 128 | 1.83 |
| PEAA-NH ₄ OH 50% | 27 | 38 | 1.42 |
| PEAA-NaOH 12.5% | 161 | 177 | 1.1 |
| PEAA-NaOH 25% | 112 | 116 | 1.04 |
| PEAA-NaOH 50% | 50 | 69 | 1.37 |

Table 3-3 Particle size and particle size distribution for dispersion samples used in this study

a Poly(ethylene-co-acrylic acid)의 acrylic acid percentage neutralization

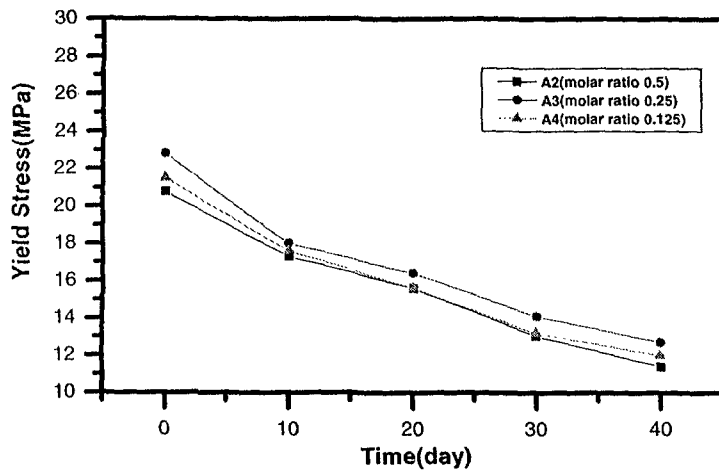


Fig. 3-13 Mechanical properties of PEEA dispersion
by ammonium hydroxide Yield stress vs. Time

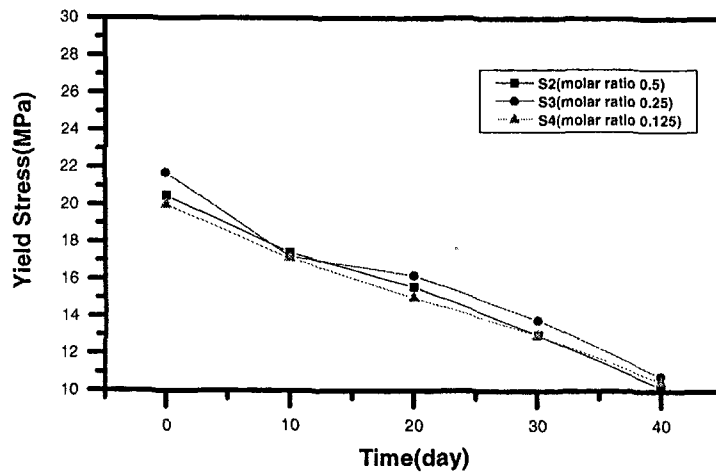


Fig. 3-14 Mechanical properties of PEEA dispersion
by sodium hydroxide; Yield stress vs. Time

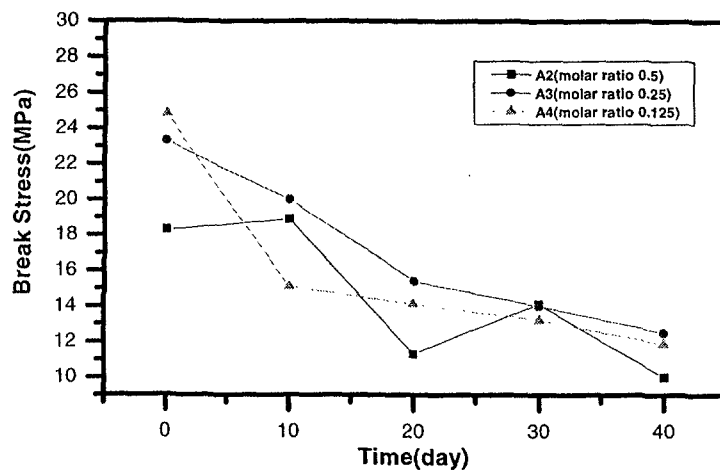


Fig. 3-15 Mechanical properties of PEAA dispersion
by ammonium hydroxide ; Break stress vs. Time

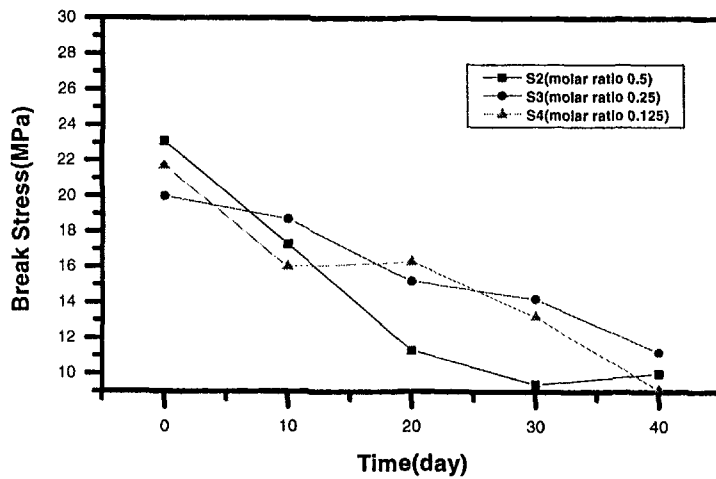


Fig. 3-16 Mechanical properties of PEA dispersion by sodium hydroxide : Break stress vs. Time

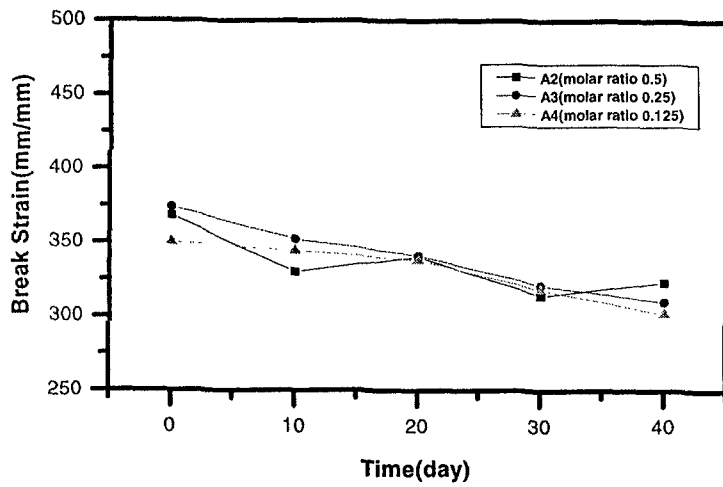


Fig. 3-17 Mechanical properties of PEAA dispersion
by ammonium hydroxide : Break strain vs. Time

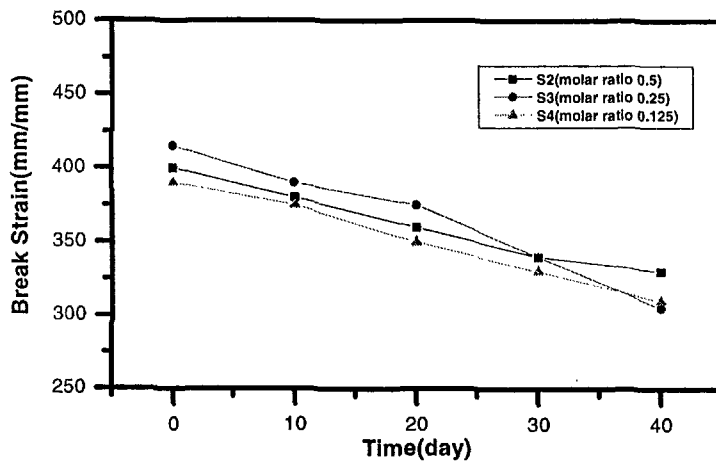


Fig. 3-18 Mechanical properties of PEAA dispersion
by sodium hydroxide ; Break strain vs. Time

라. FT-IR에 의한 정성분석

Fig.3-19 FT-IR결과는 분산제로 수산화암모늄과 수산화나트륨을 사용한 결과의 차이점을 잘 보여주고 있다. 일반적으로 carboxyl(COOH) 기는 C=O 신축 진동, O-H 신축 진동으로 인하여 1700cm^{-1} 의 흡수영역이 나타난다. 수산화암모늄으로 분산한 PEAA인 a, b, c은 이 영역에서 잘 발달된 밴드를 보여주어 상당량의 비 이온화(unionized) carboxyl기가 존재함을 알 수 있다. 그러나 수산화나트륨으로 분산한 d, e, f는 앞서의 경우와는 현격한 차이가 있음을 볼 수 있다. 우선 1700cm^{-1} 의 흡수영역의 밴드가 관찰되지 않으므로서 비 이온화 carboxyl기가 거의 존재하지 않음을 알 수 있으며 1560cm^{-1} 과 1400cm^{-1} 부근에서 새로운 밴드가 관찰된다. 이중 1560cm^{-1} 부근의 밴드는 carboxyl기의 비대칭 신축 운동에 의한 것으로 해석될 수 있으며 d의 경우 구별할 수 있을 정도의 doublet이 관찰되었다. 이 밴드에 대해서는 소듐 이온의 simple ion pair, ionic multiplet, ionic cluster등 몇 가지 다른 해석이 존재하지만 모두 소듐 이온의 aggregation에 의한 것만은 틀림이 없다. FTIR의 결과는 전반적으로 앞서의 다른 실험들의 결과들과 일치하며 암모늄이온을 사용하였을 경우 film formation과정에서 대부분이 손실되는 것을 보여주고 있다.

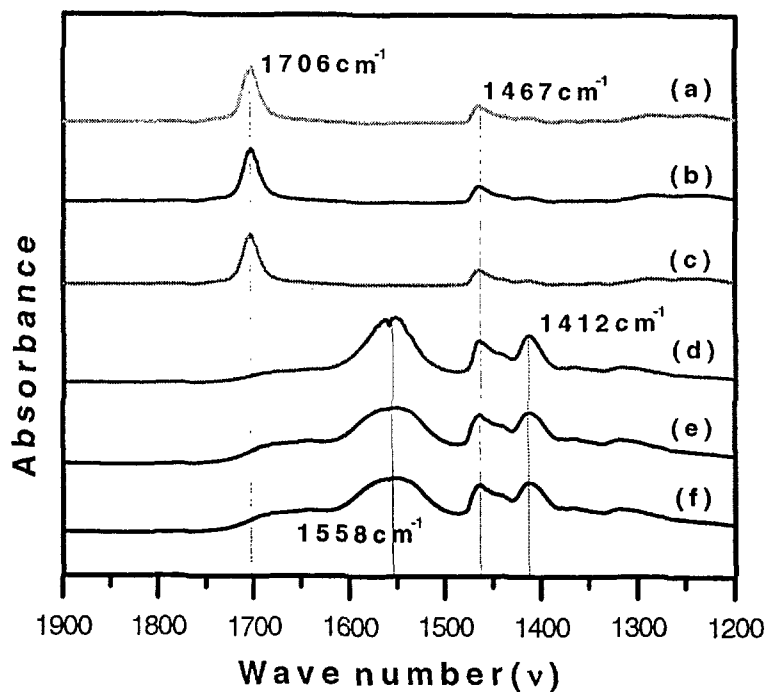


Fig. 3-19 FT-IR spectrum of PEAA: (a) NH_4^+ neutralized 12.5%, (b) NH_4^+ neutralized 25%, (c) NH_4^+ neutralized 50%, (d) Na^+ neutralized 12.5%, (e) Na^+ neutralized 25%, (f) Na^+ neutralized 50%.

다. 수분흡수 실험 결과

Fig. 3-20은 수분산 시킨 후 제조한 필름의 수분 흡수 정도를 시간에 따라 측정한 결과를 보여주고 있다. (a), (b), (c)는 수산화나트륨으로 분산시킨 PEAA 필름, 그리고 (d), (e), (f)는 수산화 암모늄으로 분산시킨 필름으로서 거의 수분흡 수가 없는 것으로부터 최고 90%의 수분흡수능을 가진 것에 이르기까지 다양한 결과를 보여주고 있다. 우선 수산화 나트륨으로 중화한 필름이 모든 경우에 있어서 수산화 암모늄으로 중화한 경우 보다 훨씬 큰 수분 흡수능을 보여주고 있어 두 부류의 시료의 결정화도 차이가 그대로 반영되고 있음을 보여 주고 있다. 또한 수산화 나트륨으로 분산시킨 경우 PEAA의 중화도 정도가 큰 순서대로 (c, b, a) 수분 흡수능이 증대하고 그 차이도 확연하여 중화도에 따른 필름의 친수성이 그대로 반영됨을 알 수 있다. 그러나 수산화 암모늄으로 분산한 d, e, f의 경우 상대적으로 미소한 차이 이지만 그 경향은 반대로서 중화도가 클수록 수분 흡수량이 줄어들고 있다. 이 세 시료의 결정화도 차이는 21 - 23.3%로서 수산화나트륨으로 분산시킨 시료와 상대적으로 그 차이의 정도가 크다고 볼 수 없으므로 결정화도에 의한 영향이라고는 보기 어렵다. 오히려 현격한 입자크기의 차이에 의한 필름 형성시의 치밀도에 의한 차이의 가능성이 크다고 추정된다.

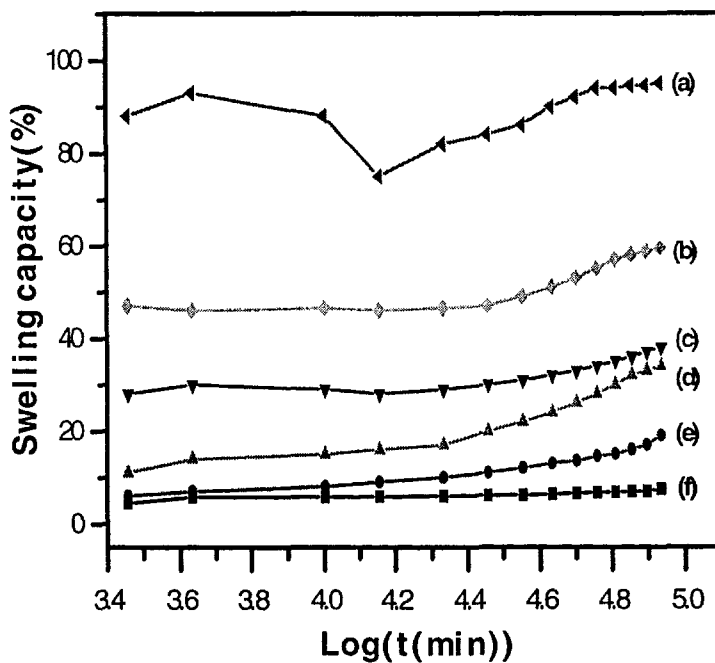


Fig. 3-20 Relative water absorption vs log time:(a) Na+ neutralized 50%, (b)Na+ neutralized 25%, (c) Na+ neutralized 12.5% (d) NH4+ neutralized 12.5%, e)NH4+ neutralized 25%, (f) NH4+ neutralized 50%.

4. Diffusion test 결과

가. Acryl based latex membrane diffusion test 결과

Fig. 3-21은 acryl latex의 diffusion 거동이다. 이 결과의 변수는 유화제의 양에 따른 필름 형성 후의 diffusion 거동이다. 사실 latex의 필름형성시 가장 큰 변수는 필름의 유리전이 온도이다. 유리전이 온도는 Y1이 가장 낮고 Y4가 가장 높다. Y1과 Y4의 유리전이 온도는 40°C 이상이다. 실험 조건이 상온이기 때문에 고분자 사슬의 molecular mobility는 거의 없으리라 판단이 된다. 하지만 관찰결과 유리전이 온도가 높을수록 diffusivity는 감소 한다는 것을 알 수 있었다.

나. PEAA membrane diffusion test 결과

1) PEAA membrane diffusion test 결과

폴리에틸렌계 이오노머에는 적어도 세 개의 상이 존재한다. 첫번째는 이온의 집합체 두 번째는 올레핀 무정형 영역 세 번째는 폴리에틸렌의 결정 영역이다. 따라서 확산 계수의 차이를 초래하는 정확한 구조적 특징을 적시하기는 대단히 어려운 작업이라고 볼 수 있다. Fig. 3-22와 3-23에서 확산계수 측정 결과에 의한 현상적인 특징은 수산화암모늄으로 분산시킨 것이 수산화나크롬으로 분산시킨 것보다 더 낮은 확산계수를 보인다는 점이다. 이는 두 부류의 시료의 상대적인 결정화도 차이에 의한 것이라고 해석할 수 있다. 그러나 실험 시료중 가장 낮은 중화도를 보이고 있는 두 시료를 비교하면 DSC결과에 의한 결정화도는 21.5%대 8%로서 다른 중화도의 시료들과 같이 현격한 차이가 있음에도 불구하고 커다란 확산계수 차이를 보이고 있지 않는 점은 흥미로운 사실이다. 따라서 분산이 된 입자의 크기가 필름 형성에 영향을 미치고 이것이 결과 필름의 확산능력에 일정 부분 영향을 미치고 있다고 추정할 수 있으나 이를 뒤 바침 할 만한 구체적인

인 실험적 결과는 얻어내지 못하였다. 수산화암모늄과 수산화나트륨으로 분산시킨 각 시료에서의 중화도에 따른 상대적인 확산계수의 변화는 앞서의 수분흡수능과 동일한 경향을 따르고 있다.

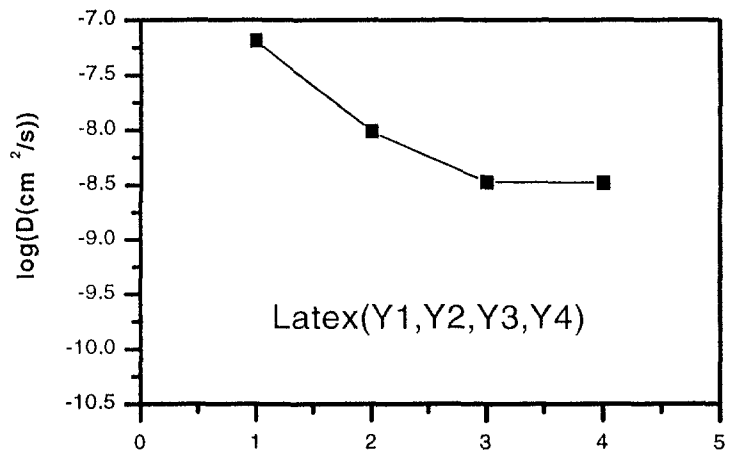


Fig. Latex film formation diffusion test result

Fig 3-21 Diffusion behavior of Acryl latex
(sufactant conc. 2 - 5%)

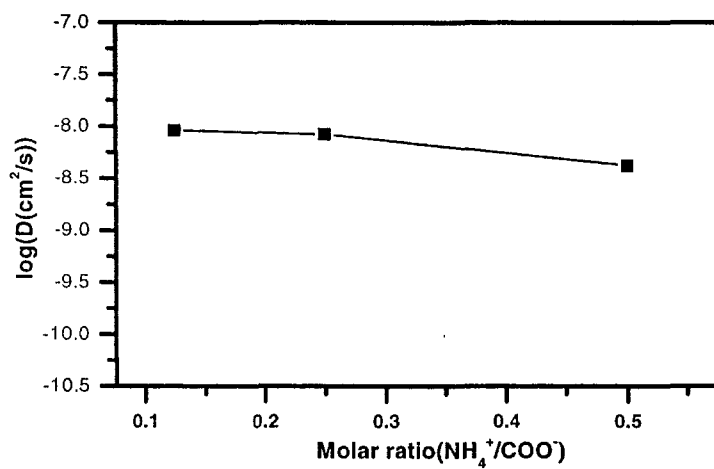


Fig. 3-22 Diffusion behavior of PEEA dispersion by ammonium hydroxide

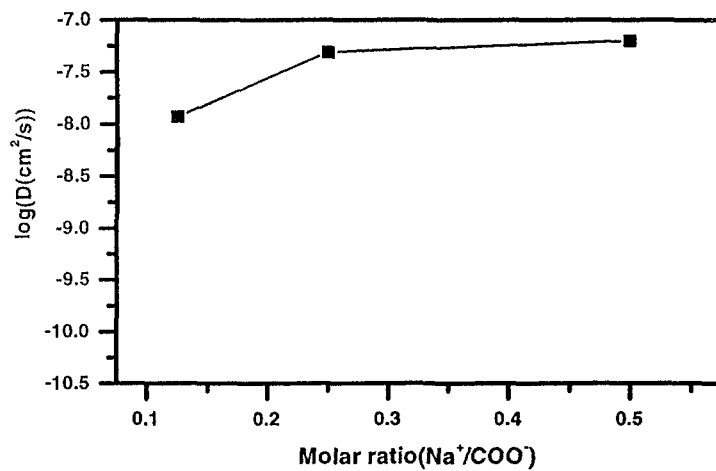


Fig. 3-23 Diffusion behavior of PEAA dispersion by sodium hydroxide

2) PEAA에 첨가제를 넣은 membrane의 diffusion test 결과

PEAA를 물에 분산을 시킨 후 melamine formaldehyde와 Bis-oxazoline과 같은 가교제를 첨가한 후 diffusion test를 한 결과 첨가제를 넣지 않았을 경우보다 diffusion 결과 물성이 향상되는 것을 알 수 있었고 tackiness가 상당히 줄어드는 것을 알 수 있었다. Fig. 3-24 - 3-25는 수산화암모늄으로 분산시켰을 경우 cymel의 농도가 많아질수록 diffusion 거동이 향상이 않되는 것으로 나타났다. 그러나 수산나트륨으로 분산시킨 경우에는 cymel의 농도가 많아지면 diffusion이 천천히 된다는 것을 알 수 있었다. Fig.3-26 - 3-27은 20% oxazoline 첨가시 molar ratio에 따라서 diffusion 거동을 나타낸 그림인데 여기서 ammonium hydroxide를 이용하여 dispersion 시킨 것에 2% oxazoline을 첨가 한 것이 sodium hydroxide를 이용하여 dispersion 시킨 것에 2% oxazoline을 첨가한 것보다 diffusion이 늦다는 것을 알 수 있었으며 ammonium hydroxide를 이용하여 dispersion 시킨 것에 2% oxazoline을 첨가 한 것은 ammonium hydroxide의 molar ratio가 증가 할 수록 diffusion이 낮아지는 것을 알 수 있었다. 그리고 후자의 경우에는 sodium hydroxide의 molar ratio가 증가할수록 diffusion이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 일반적으로 ammonium hydroxide를 이용하여 dispersion 시킨 것은 결정화도가 높기 때문에 diffusion이 낮아지는 결과를 얻는다고 볼 수 있다. Fig.3-28 - 3-29는 50% oxazoline을 첨가하여 film formation을 한 후 diffusion 거동을 나타낸 그림인데 ammonium hydroxide로 dispersion한 경우에는 20% oxazoline의 diffusion 거동보다 서서히 낮아지는 결과를 나타내었다. 그리고 sodium hydroxide로 dispersion한 경우에도 50% oxazoline을 첨가했을 때 diffusion 거동이 느려지는 결과를 나타내었다. Fig.3-30 - 3-32는 oxazoline 농도에 따른 ammonium hydroxide의 diffusion 거동을 나타낸 그림이다. molar ratio가

0.125인 경우에는 diffusion이 급격하게 떨어지는 경향을 볼 수 있다. 그러나 molar ratio가 0.25 경우에는 별 차이 없이 서서히 떨어지는데 0.5 molar ratio인 경우에는 증가하는 것을 볼 수 있다. Fig.3-33 - 3-35는 sodium hydroxide의 molar ratio에 따라 oxazoline의 농도를 달리하여 diffusion 거동을 나타낸 그림이다.

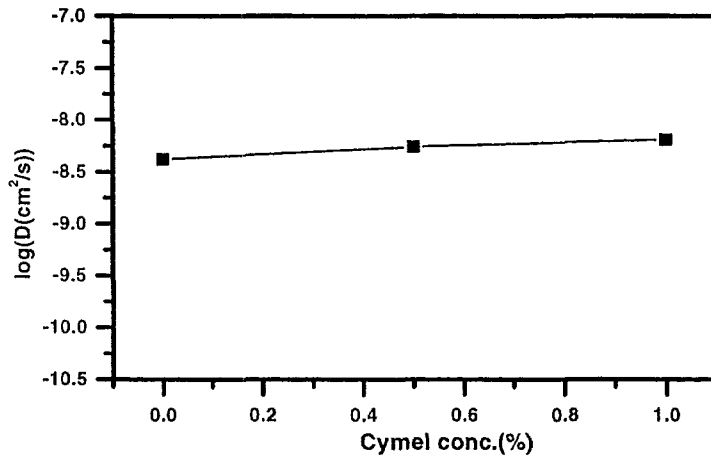


Fig. 3-24 Diffusion behavior of PEEA dispersion
by ammonium hydroxide (Cymel 첨가)

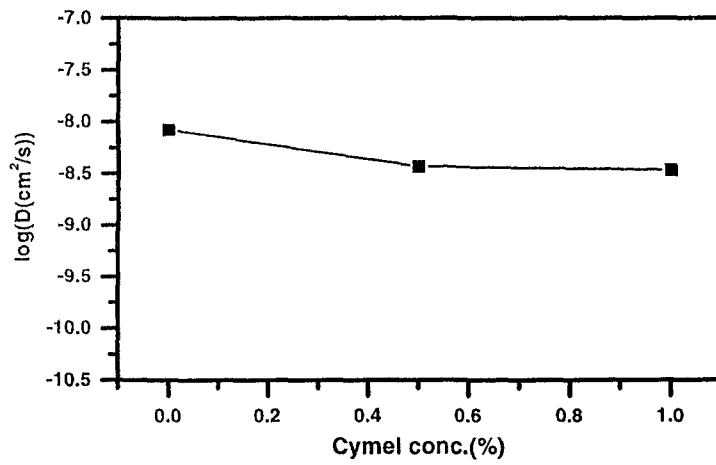


Fig. 3-25 Diffusion behavior of PEEA dispersion
by sodium hydroxide(Cymel 첨가)

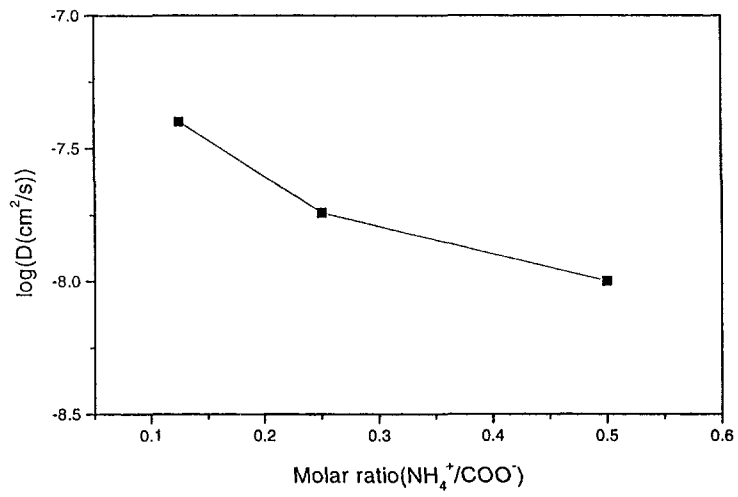


Fig. 3-26 Diffusion behavior of PEA dispersion
by ammonium hydroxide(20% oxa 첨가)

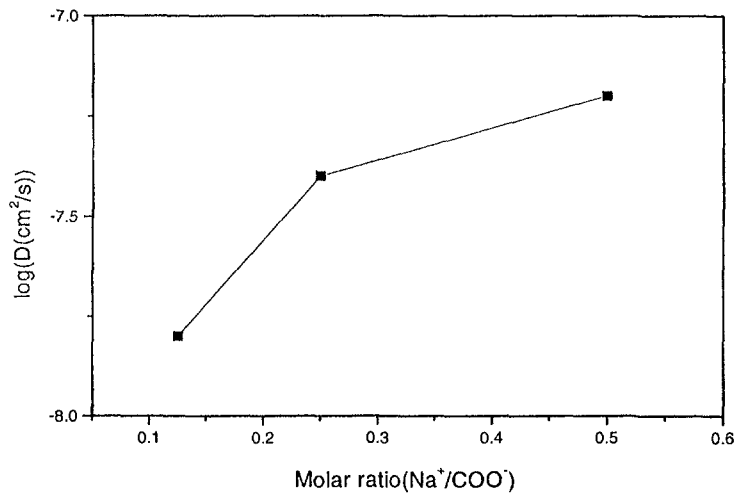


Fig. 3-27 Diffusion behavior of PEAA dispersion by sodium hydroxide(20% oxa 첨가)

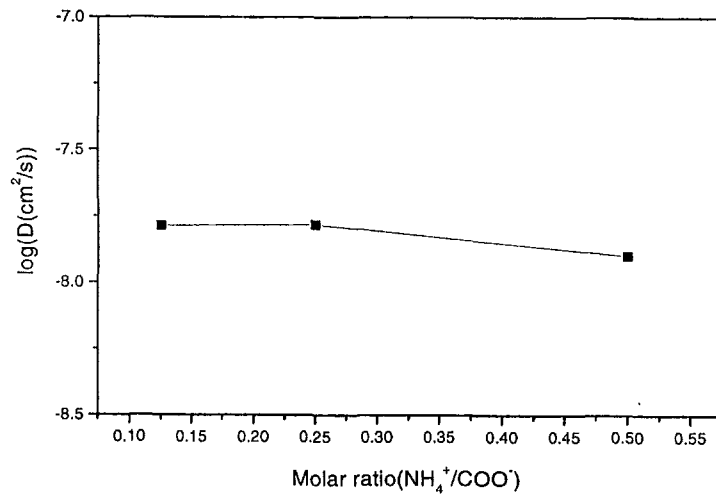


Fig.3-28 Diffusion behavior of PEEA dispersion
by ammonium hydroxide(50% oxa 첨가)

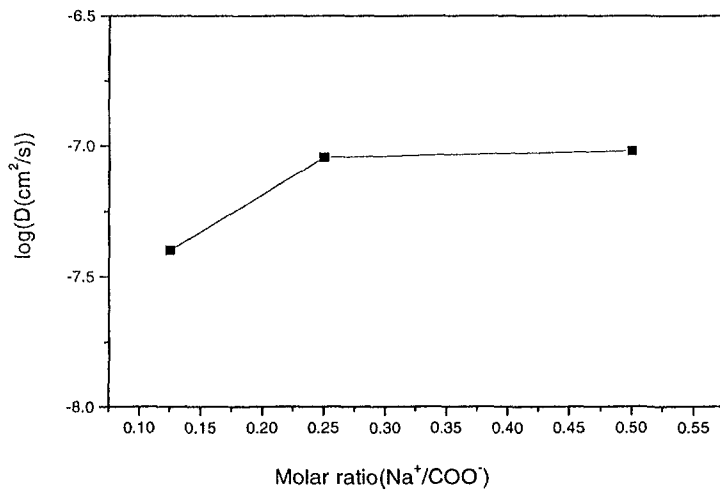


Fig. 3-29 Diffusion behavior of PEEA dispersion
by sodium hydroxide(50% oxa 첨가)

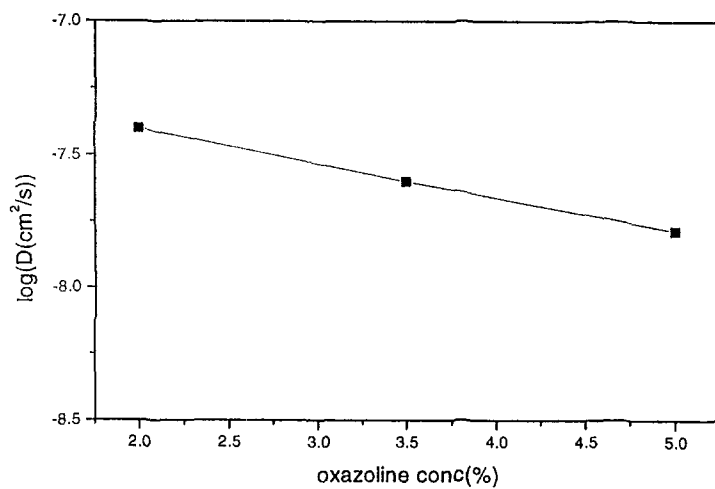


Fig. 3-30 Diffusion behavior of PEA dispersion
by ammonium hydroxide(molar ratio 0.125)

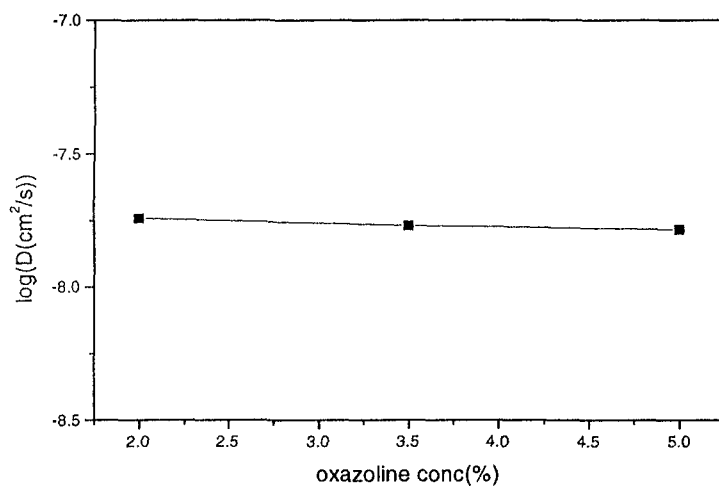


Fig. 3-31 Diffusion behavior of PEEA dispersion
by ammonium hydroxide(molar ratio 0.25)

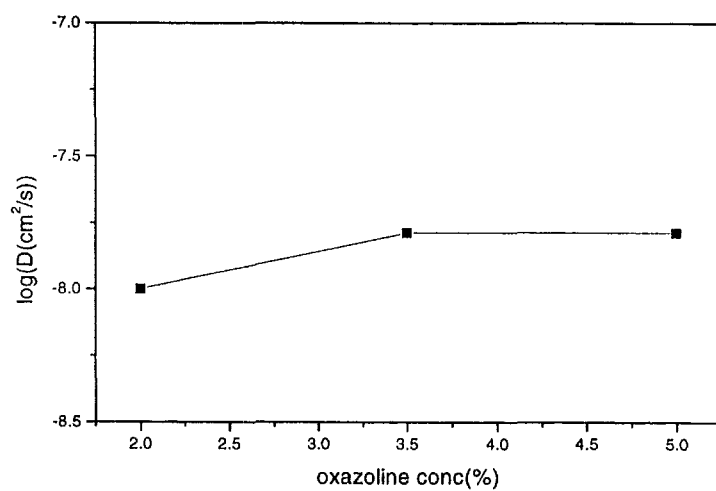


Fig. 3-32 Diffusion behavior of PEEA dispersion
by ammonium hydroxide(molar ratio 0.5)

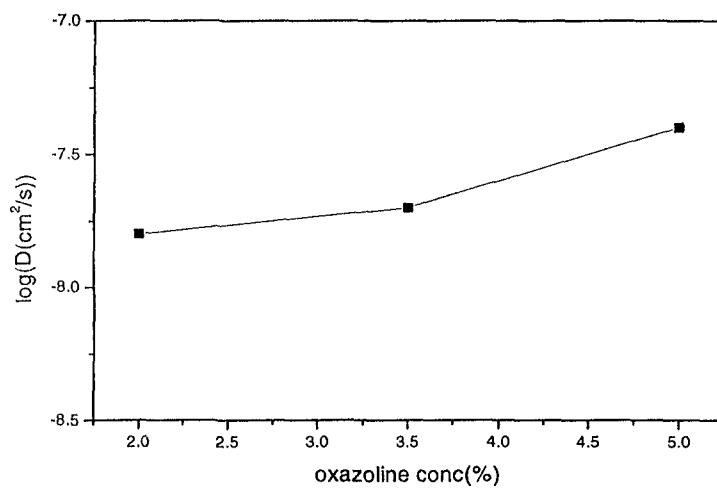


Fig. 3-33 Diffusion behavior of PEA dispersion by sodium hydroxide(molar ratio 0.125)

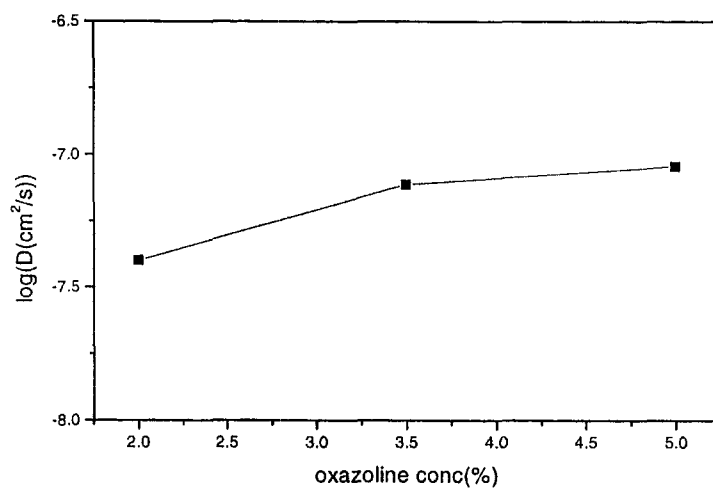


Fig. 3-34 Diffusion behavior of PEEA dispersion by sodium hydroxide(molar ratio 0.25)

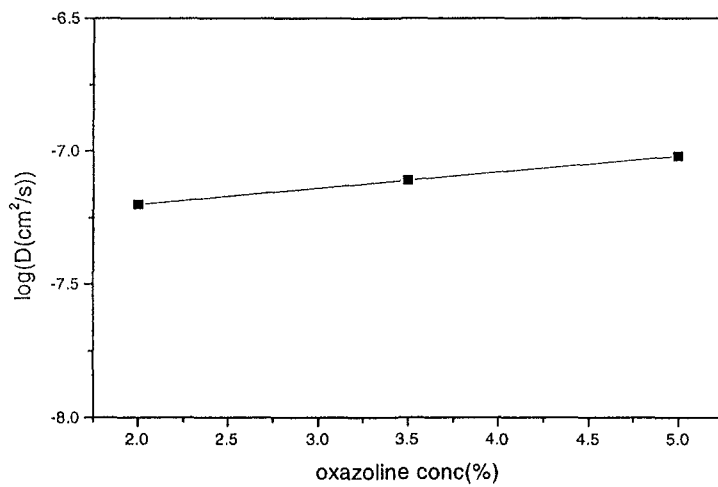


Fig. 3-35 Diffusion behavior of PEEA dispersion by sodium hydroxide(molar ratio 0.5)

다. Acryl/Halogenate blend membrane diffusion test 결과

Fig. 3-36 - 3-37은 blend를 했을 경우의 diffusion거동을 살펴보면 latex blend나 solvent blend 모두 PVDC/L1과 PVDC/L3 50:50조성을 경계로 커더란 차이가 나타난다. 이는 이점을 경계로 하여 어느 성분이 continuous phase가 되는지가 바뀌는 phase inversion이 일어나고 있음을 시사한다. Latex blend의 경우 중간조성에서 순수한 PVDC보다도 낮은 diffusivity를 보이는 경향을 보인다. 이는 film 형성에 동반되는 diffusion의 오나벽도 차이로 보이며 amorphous인 acrylic성분이 첨가될 경우 좀 더 완벽한 필름형성에 도움이 되는 것을 알 수 있다. 그러나 acryl 성분이 continuous phase가 되면 위의 변수가 더 이상 작용하지 않고 continuous phase인 acryl성분이 전체 거동을 지배하게 된다. Solvent blend의 전반적인 거동이 latex blend거동과 유사하나 중간조성에서의 감소되는 경향이 매우 작다. latex blend와 같은 diffusional requirement가 훨씬 작기 때문으로 보인다. 특히, PVDC함량이 20%의 경우 그 차이가 매우 크며 이는 아마도 PVDC의 결정화가 전혀 일어나지 않는 영역이며 따라서 PVD와 acryl성분의 intermixing의 정도에 절대적으로 영향을 받는 영역이기 때문으로 보인다. 이러한 경우 solvent blend와 같이 훌륭한 molecular mixing이 일어날 경우 PVDC의 우수한 barrier property가 완전히 masking 된 결과로 보인다.

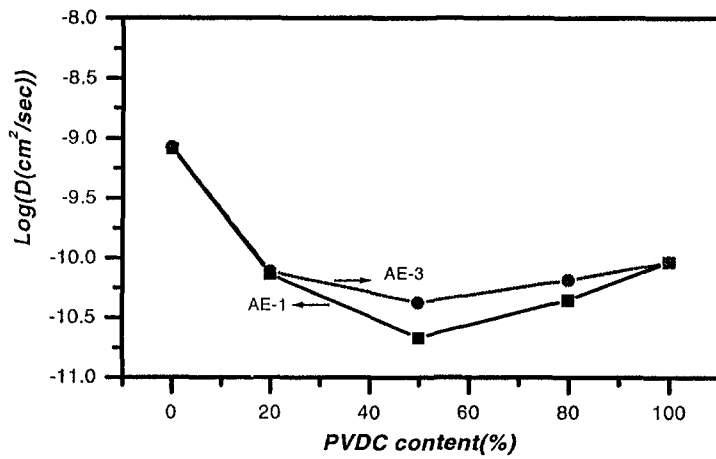


Fig. 3-36 Diffusion coefficient PVDC/L1 (and L3) latex blending (a) PVDC/L1(AE-1), (b) PVDC/L3(AE-3)

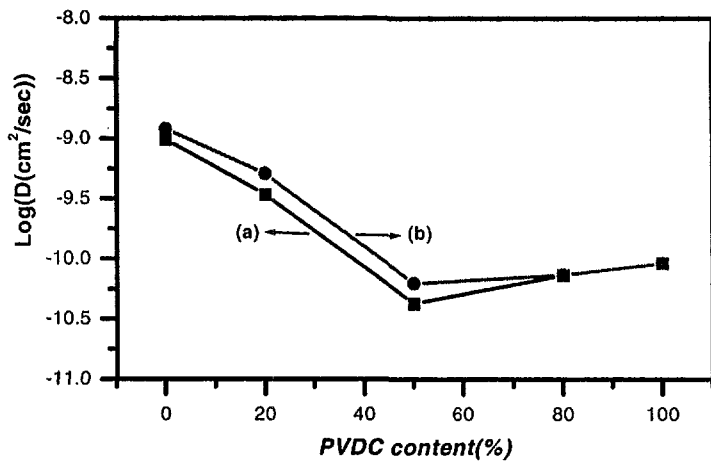


Fig. 3-37 Diffusion coefficient PVDC/L1 (and L3)
 solution blending (a) PVDC/L1, (b) PVDC/L3

5. 고분자 코팅제로 피막을 입힌 비료의 SEM image

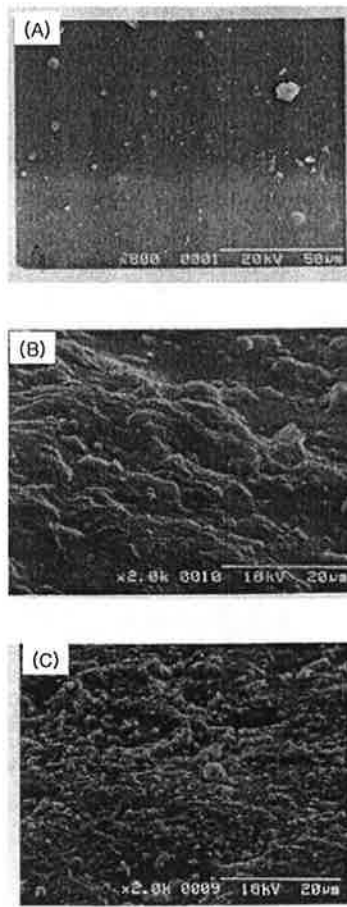


Fig. 3-38 Surface morphology of various fertilizer:

(A) L1(AE-1) (B) 일본 수입비료 (C) 조비 생산비료

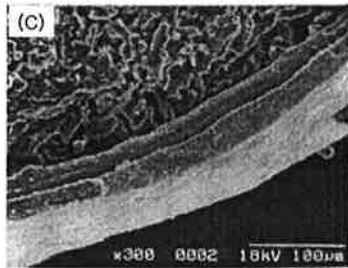
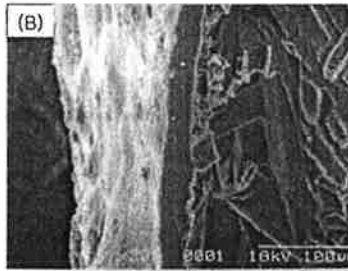


Fig. 3-39 Cross-section morphology of various fertilizer

(A) L1(AE-1) (B) 일본 수입비료 (C) 조비 생산비료

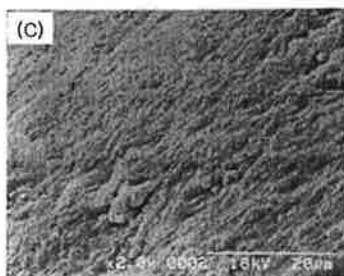
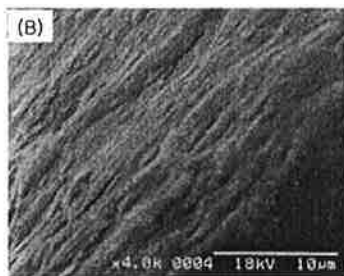
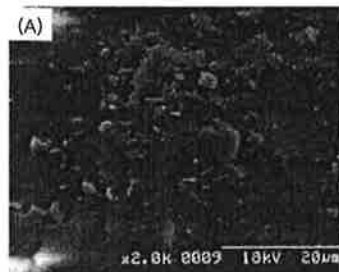


Fig. 3-40 Surface morphology of various fertilizer:
(a) PVDC/L1(5:5) (b) PVDC/L1(9:1) (c) PVDC/L1(16:1)

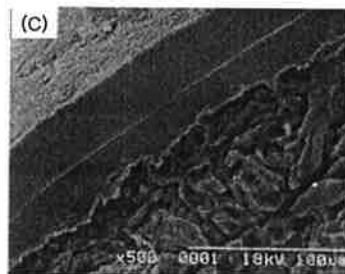
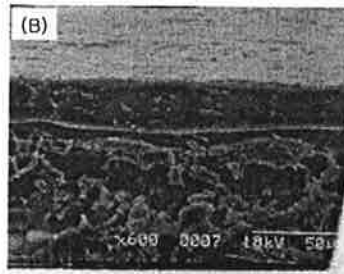
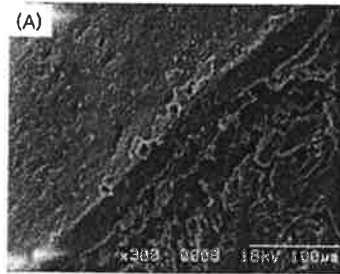


Fig. 3-41 Cross-section morphology of various fertilizer
(a) PVDC/L1(5:5) (b) PVDC/L1(9:1) (c) PVDC/L1(16:1)

제 5 장 완효성 비료 시용기술 개발

제 1 절 서론

1. 연구개발의 필요성과 목적

1998년에 생산된 우리나라 화학비료 총생산량은 3,554천ton으로 전년대비 12% 감소하였으며 이중 질소질비료인 요소, 유안 및 황산암모늄이 약 58%를 차지하였다. 그리고 국내기술로 개발된 단한번복비는 '97년 1,118톤에서 '98년 2,177톤으로 공급이 증가하였으며 '98년에는 UF복비가 5,523톤 생산되어 그 양은 미미하지만 완효성비료의 생산 및 사용량은 날로 증가하고 있다. 농촌 노동력의 질적, 양적 감소와 1인당 경지면적의 증가 등으로 인하여 생력재배 농업연구에 관심이 증대되고 있으며, 오랫동안 지속된 다비다수농법이 안전농산물 생산 및 환경오염 문제를 유발하고 있어 비료와 같은 농자재의 이용효율을 높여 환경에 부하를 주지않는 생력, 저비용을 목표로 하는 저투입 환경보전농법에 대한 관심이 집중되고 있다.

용출조절을 자유로이 할 수 있는 합성수지를 이용한 완효성비료의 개발로 여러 제품이 실용화되고 있으나 아직 그 활용에 있어 많은 연구가 필요하다. 비료 이용률 증진, 지속적 양분공급, 비료손실의 최소화, 시비노력 절감, 수질 및 대기오염경감 등 완효성비료를 사용함으로써 얻을 수 있는 잇점은 다양하다.

이제까지의 시비법은 주로 속효성비료를 이용한 시비 및 분시방법에 관해 많은 연구가 이루어져 왔고, 그 체계가 확립되어 있다. 그러나, 최근에 개발되고 있는 비료성분의 용출을 조절할 수 있는 완효성비료를 이용한 생력적이고, 환경보전적인 시비법에 관해 일본등 외국에서는 활발한 연구가 이루어지고 있으나, 국내에서는 아직 미미한 수준이다.

따라서 본 연구에서는 개발된 완효성비료를 이용하여 질소이용률을 향상시키고 시비량을 절감할 수 있는 시비기술을 개발 적용하여 그 효과를 검증하고자 한다.

2. 연구개발의 목표

가. 1차년도

1차년도 동작물 적용시험에서는 시제품이 개발되지 않아 포장적용시험과 특성을 검정할 수 없었다. 따라서 기존 완효성비료의 용출특성과 보리의 생육에 미치는 효과를 검정하여 개발된 시제품과의 특성을 비교하기 위한 자료로 활용하였다. 그리고 벼재배시 개발된 시제품을 전층시비시 포장용출특성과 벼의 생육 및 수량에 미치는 영향을 검토하였다.

나. 2차년도

2차년도에는 2종의 시제품에 대해서 1차년도의 시제품이 벼재배시 나타난 문제점인 초기용출관련 특성과 벼 및 보리의 생육과 수량에 미치는 효과, 토양의 양분의 변화, 질소의 흡수량 및 이용율 등을 분석하였다.

다. 3차년도

3차년도에는 벼에 대해서 전층시비시 토양용출, 질소이용율, 질소전이량 및 수량등을 분석하였고 또한 초기용출이 적은 완효성비료에 적용할 수 있는 육묘상자 전량시비법에 시제품을 시비하여 어린묘 묘소질과 초기용출에 대한 특성을 분석하여 개발 시제품의 특성과 효과를 검토하였다.

제 2 절 재 료 및 방 법

1. 보리재배시 시제품의 효과

1년차에 사용한 완효성비료는 단한번원예용복비(15-12-15), CDU복비(15-5-13) 그리고 UF복비(13-6-10) 등 3가지 완효성비료를 관행의 70%수준으로 질소량을 맞추어서 처리하였고 일반 속효성비료를 사용한 관행구(N-P₂O₅-K₂O, 13-10-10), 무비구 등 총 5처리를 하였다. 공시토양은 배수가 약간 불량한 미사질양토인 덕평통에서 10월 28일 휴림세조파로 알보리를 난괴법 3반복으로 파종하였다. 2년차에는 Latex 합성수지계열의 시제품 1종과 대조로 UF복비, 관행과 무비 등 4처리를 1년차와 동일하게 수행하였다.

2. 벼 재배시 시제품의 효과

1년차는 관행구(N-P₂O₅-K₂O, 11-4.5-5.7)를 기준으로 하여 질소함량 40%인 시제품 1종과 대조로서 판매중인 (주)조비의 LCU를 관행의 70%수준으로 처리하였다. 공시토양은 미사질양토인 덕평통에 일미벼를 5월15일 상자당 120g을 파종한 후 6월 15일 이앙하였다. 관행구는 분얼비와 수비등 2회의 추비를 하였고 완효성비료구는 전량기비하였다. 기타 자세한 재배법은 영남농업시험장 벼재배기준에 준하였으며, 2년차와 3년차는 1년차와 2년차의 문제점을 보완한 시제품 2종을 전년도와 동일하게 시험하였다.

3. 옥묘상자 전량시비시 시제품의 효과

질소함량 42%인 Latex coating 합성수지와 질소함량 43.5%인 생분해성고분자로 코팅된 시제품 등 2종의 시제품을 대상으로 옥묘상자당 600g(N:4.8kg/10a)의 완효성비료를 상토 2.4 l와 혼합하여 일미벼를 상자당 240g씩 파종하여 9일간 옥묘한 후 묘소질조사를 하였다. 2차로 코팅수준을 달리한 4가지 시제품에 대해서도 같은 방법으로 성묘율 및 묘소질을 조사하였다.

4. 분석법

완효성비료의 토양 용출 분석은 증류수로 세척한 모래와 완효성비료를

혼합하여 망사주머니에 넣은 후 토심 5~10cm에 묻은 후 시기별로 채취하여 킬달법으로 분석하였다. 토양중 질산태질소는 Ion chromatography로, 암모니아태질소는 습토상태의 토양을 침출하여 킬달법으로 분석하였다. 질소이용율은 식물체와 정조를 분해하여 그 중 질소함량으로 계산하였고 기타 분석법 및 수량조사 등은 토양화학분석법 및 농촌진흥청 조사기준표를 이용하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

1 보리재배시 시제품의 특성 및 전층시비효과

가. 기존 시판 완효성비료의 특성 및 효과

공시토양은 표1-1과 같은 화학성을 지닌 미사질양토에서 시험을 수행하였는데 보리재배기간의 기온은 평년에 비하여 2월중순까지는 2~4℃정도 높았으며 그 이후는 오히려 본년의 기온이 낮았다. 강수량은 11월초부터 많은 양의 비가 내려 평년에 비하여 비료의 용출이 기온과 강수량에 의하여 증가될 것으로 예상되었다.

표 1-1 시험전 토양의 이화학적 특성

| pH (1:5) | O.M (g/kg) | E.C (ds/m) | Av. P ₂ O ₅ (mg/kg) | NO ₃ -N (mg/kg) | Ex. Cations (cmol/kg) | | | P.S.D(%) | | | Texture |
|-------------|---------------|---------------|--|-------------------------------|--------------------------|------|------|----------|------|------|---------|
| | | | | | K | Ca | Mg | Clay | Silt | Sand | |
| 6.2 | 25.2 | 0.66 | 161 | 8.2 | 0.77 | 4.20 | 1.48 | 24.1 | 71.6 | 4.3 | SiCL |

* P.S.D : particle size distribution

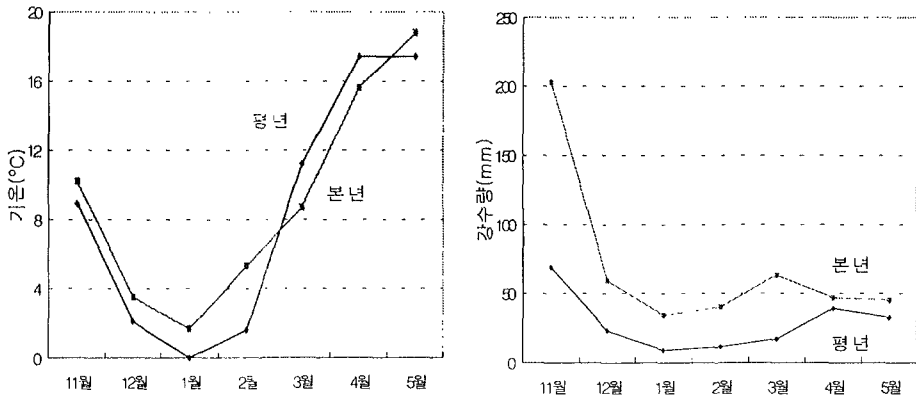


그림 1-2 보리생육 기간중 기온 및 강수량('97. 11~'98. 5)

완효성비료의 토양용출율은 30일부터 180일까지 분석하였는데 파종후 1달후에는 많은 강우에 의해 기온이 9~10℃로 낮음에도 불구하고 초기용출은 관행

요소가 80%이상을 보였으며 단한번복비가 18%, CDU복비는 24% UF복비는 26% 정도 용출되었다. 그러나 30일차 이후부터는 저온으로 인해 용출증가율이 감소하기 시작하여 월동후인 120일차에 완효성구들이 40~60% 용출되었으며 보리가 양분을 흡수하기 어려운 150~180일차에 기온의 상승과 더불어 많은 양이 용출되었다. 보리가 흡수하는 질소의 형태는 NO₃-N인데 이것의 시기별 함량변화는 초기 60일차에는 20~30mg/kg으로 전체 생육기간중에서 비교적 높은 함량을 보였으나 시기의 경과에 따라 감소하는 경향을 보였으며 처리간에는 CDU복비가 월동이후 다소 높은 함량을 나타냈다.

표 1-2 공시비료의 토양중 질소용출률 (%)

| 처 리 내 용 | 30일 (11. 28) | 60일 (12. 28) | 90일 (1. 28) | 120일 (2. 28) | 150일 (3. 28) | 180일 (4. 28) |
|------------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 관 행 (요 소) | 82.6 | 94.6 | 99.8 | 99.9 | 100 | - |
| 단한번(15-12-15) | 18.2 | 31.6 | 36.2 | 43.0 | 54.3 | 75.4 |
| C.D.U복비(15-5-13) | 24.1 | 36.3 | 42.6 | 59.7 | 69.5 | 86.2 |
| U.F복비(13-6-10) | 26.6 | 38.7 | 46.5 | 55.2 | 66.4 | 89.6 |

표 1-3 토양 NO₃-N 함량의 변화 (mg/kg)

| 처 리 내 용 | 60일 (12. 28) | 90일 (1. 28) | 120일 (2. 28) | 150일 (3. 28) | 180일 (4. 28) |
|-------------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 관 행 | 30.2 | 22.1 | 13.0 | 11.2 | 4.3 |
| 단한번 (15-12-15) | 21.2 | 16.3 | 8.9 | 8.1 | 7.8 |
| C.D.U복비(15- 5-13) | 23.8 | 15.1 | 11.5 | 10.3 | 6.2 |
| U.F복비(13- 6-10) | 24.6 | 13.3 | 9.0 | 8.5 | 6.7 |
| 무 비 | 2.1 | 2.6 | 4.2 | 2.2 | 1.1 |

표 1-4 주요생육시기별 보리의 생육특성

| 처 리 내 용 | 월동전 ('97. 12. 30) | | 월동후 ('98. 2. 24) | | 출수기 ('98. 4. 18) | |
|------------------|-----------------------|------------|----------------------|------------|----------------------|------------|
| | 경수 (개/㎡) | 초장 (cm) | 경수 (개/㎡) | 초장 (cm) | 경수 (개/㎡) | 초장 (cm) |
| 관 행 | 229 | 11.5 | 698 | 12.4 | 518 | 103 |
| 단한번(15-12-15) | 213 | 11.6 | 625 | 12.6 | 412 | 96 |
| C.D.U복비(15-5-13) | 197 | 11.8 | 636 | 13.1 | 464 | 99 |
| U.F 복비(13-6-10) | 209 | 11.3 | 587 | 12.6 | 437 | 99 |
| 무 비 | 201 | 9.4 | 419 | 10.1 | 247 | 91 |

표 1-5 수확기 식물체중 무기성분 함량 변화

| 처 리 내 용 | T-N (g/kg) | P ₂ O ₅ (g/kg) | Ex. cation(cmol+/kg) | | |
|------------------|---------------|---|----------------------|------|------|
| | | | K ₂ O | CaO | MgO |
| 관 행 | 4.9 | 2.33 | 4.64 | 0.79 | 0.11 |
| 단한번(15-12-15) | 6.2 | 2.02 | 3.72 | 0.67 | 0.11 |
| C.D.U복비(15-5-13) | 5.8 | 1.83 | 4.11 | 0.68 | 0.11 |
| U.F 복비(13-6-10) | 5.6 | 1.91 | 3.50 | 0.66 | 0.10 |
| 무 비 | 4.8 | 1.59 | 3.57 | 0.59 | 0.12 |

표 1-6 시험후 토양의 화학성

| 처 리 내 용 | pH (1 : 5) | O.M (g/kg) | Av. P ₂ O ₅ (mg/kg) | Ex. cation(cmol+/kg) | | |
|------------------|---------------|---------------|--|----------------------|------|------|
| | | | | K | Ca | Mg |
| 관 행 | 5.8 | 23.7 | 151 | 0.32 | 2.10 | 0.62 |
| 단 한 번(15-12-15) | 5.9 | 24.2 | 146 | 0.36 | 1.99 | 0.64 |
| C.D.U복비(15-5-13) | 6.0 | 24.8 | 139 | 0.37 | 2.11 | 0.66 |
| U.F 복비 (13-6-10) | 5.9 | 23.4 | 148 | 0.41 | 2.04 | 0.62 |
| 무 비 | 6.1 | 23.3 | 122 | 0.30 | 1.78 | 0.60 |

표 1-7 수량 및 수량구성요소

| 처리내용 | 출수기 (월·일) | 간장 (cm) | 수장 (cm) | 수수 (개/m ²) | 수당 입수 (개) | 천립 중 (g) | 수량 (kg/10a) | | 도복 지수 | |
|--------------------|--------------|------------|------------|---------------------------|-----------------|----------------|----------------|-----|----------|--|
| | | | | | | | 정맥 | 지수 | | |
| 관행 | 4. 14 | 88.6 | 4.7 | 387 | 40.6 | 25.9 | 443 a | 100 | 5 | |
| 단한번(15-12-15) | 4. 14 | 88.5 | 4.6 | 317 | 47.6 | 27.9 | 364 b | 82 | 2 | |
| C. D. U복비(15-5-13) | 4. 14 | 89.5 | 4.5 | 333 | 49.0 | 27.7 | 419 a | 95 | 3 | |
| U. F 복비(13-6-10) | 4. 14 | 87.3 | 4.6 | 314 | 47.1 | 28.3 | 381 b | 86 | 2 | |
| 무비 | 4. 15 | 81.3 | 4.7 | 223 | 47.8 | 29.7 | 234 c | 53 | 1 | |
| C. V | ----- | | | | | | 17.4 | | | |
| L. S. D | ----- | | | | | | 61.2 | | | |

보리의 생육은 관행구에서 경수가 많았고 출수기 이후 초장이 가장 커 생육이 가장 양호하였으며 완효성구중에서는 CDU복비구의 생육이 좋았다. 보리의 수량은 관행이 443kg/10a로서 전 완효성구에 비해 높았으며 CDU복비가 95% 단한번복비는 용출이 가장 적어서 비효를 제대로 나타내지 못하고 82%의 수량을 나타냈다. 수량에 영향을 미친 수량구성요소별로는 관행구는 절대적으로 수수가 많았으며 CDU복비는 수당입수가 많은 것이 수량증가의 원인이었다.

나. 시제품의 용출특성 및 전층시비효과

2년차에는 1년차에서 시험한 시제품중 현재 전작물에 가장 많은 양이 보급되고 정부의 지원으로 가격도 저렴한 UF복비를 대조로 하여 Latex coated urea 계열의 시제품 특성 및 효과를 분석하였다. 시험토양은 1년차와 동일한 토양에서 실시하였으며 이때의 화학성은 1년차와 비슷하였다. 완효성비료의 용출에 영향을 미치는 지온은 그림 1-2와 같이 월동전까지 0~6℃의 분포를 보이며 저온을 유지하다가 월동 후 지온이 상승하기 시작하였다. 시제품의 토양용출은 합성비료인 UF복비에 비하여 피복비료인 시제품이 전체적으로 용출률이 낮았다. 120일차까지의 용출량은 UF복비가 48%수준 시제품이 37%수준으로서 전년도에 비하여 용출이 많이 지연되었다. 이는 기온과 강수량이 전년도

다 낮고 적었으며 지온이 낮은 관계로 용출이 적게 된 것으로 생각되었다.

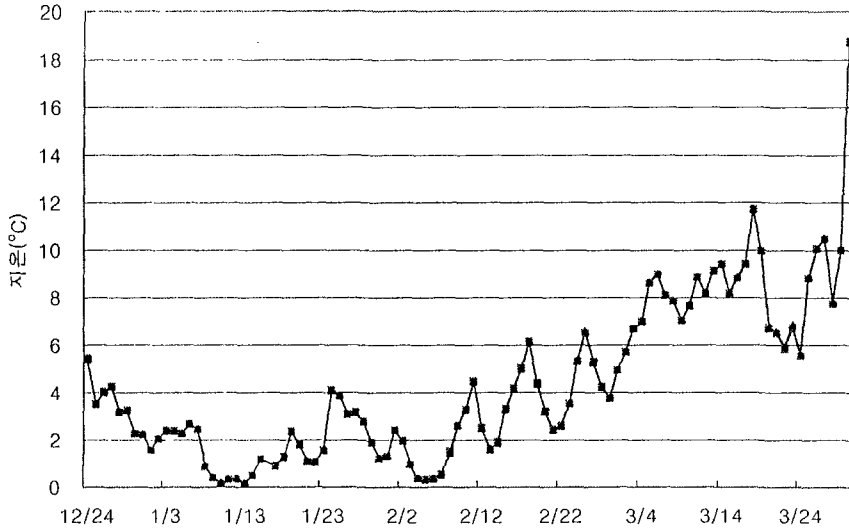


그림 1-2. 보리생육기간중 지온의 변화

표 1-8 시험전 토양의 이화학적 특성

| pH (1:5) | O.M (g/kg) | E.C (ds/m) | Av. P ₂ O ₅ (mg/kg) | NO ₃ -N (mg/kg) | Ex. Cations (cmol/kg) | | | Texture |
|-------------|---------------|---------------|--|-------------------------------|-----------------------|------|------|---------|
| | | | | | K | Ca | Mg | |
| 6.0 | 24.2 | 0.41 | 136 | 5.6 | 0.59 | 4.77 | 1.69 | SiCL |

표 1-9. 주요생육시기별 보리의 생육특성

| 처리내용 | 월동전 ('99. 1. 11) | | 월동후 ('99. 2. 25) | | 출수기 ('99. 5. 11) | |
|----------------|---------------------------|--------|---------------------------|--------|---------------------------|--------|
| | 경수 (개/m ²) | 초장(cm) | 경수 (개/m ²) | 초장(cm) | 경수 (개/m ²) | 초장(cm) |
| 관행 | 388 | 8.6 | 501 | 11.5 | 368 | 101.9 |
| 시제품 | 304 | 7.3 | 432 | 10.4 | 324 | 83.2 |
| U.F복비(13-6-10) | 340 | 8.2 | 463 | 10.7 | 340 | 94.8 |
| 무비 | 322 | 9.4 | 457 | 11.1 | 286 | 80.5 |

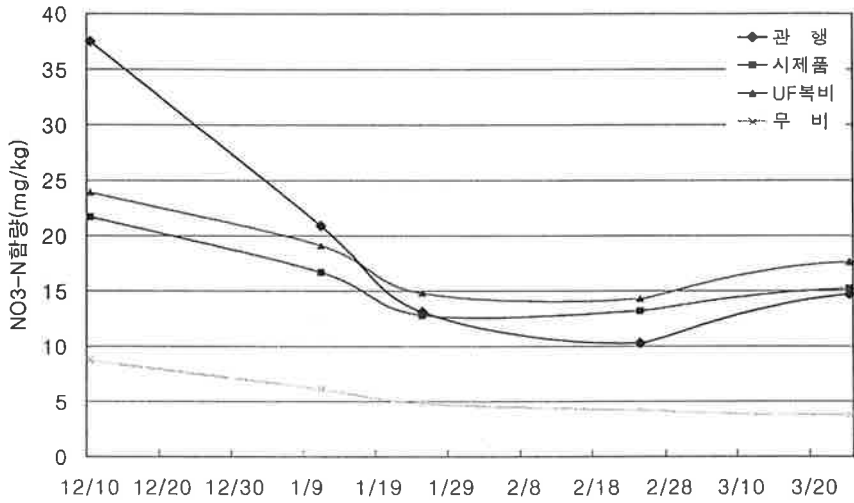


그림 1-3. 토양중 NO₃-N 함량변화

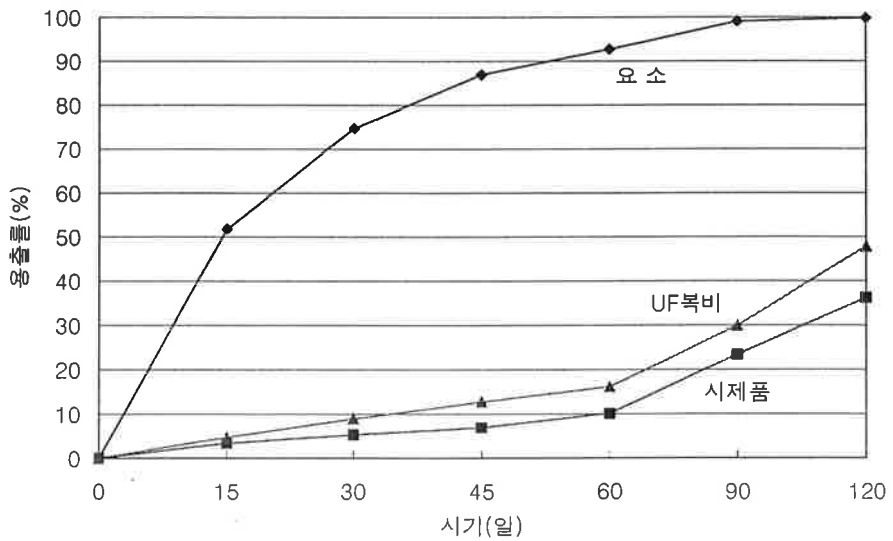


그림 1-4. 공시비료의 토양용출률

표 1-10. 수량 및 수량구성요소

| 처리내용 | 간장 (cm) | 수장 (cm) | 수수 (개/m ²) | 수당 입수 (개) | 천립중 (g) | 수량(kg/10a) | |
|----------------|------------|------------|---------------------------|-----------------|------------|------------|-----|
| | | | | | | 정맥 | 지수 |
| 관행 | 87 | 4.3 | 356 | 53.6 | 31.6 | 428 a | 100 |
| 시제품 | 74 | 4.0 | 308 | 51.4 | 31.6 | 343 b | 80 |
| U.F복비(13-6-10) | 81 | 4.4 | 326 | 51.9 | 31.3 | 379 ab | 89 |
| 무비 | 70 | 4.1 | 287 | 48.8 | 30.8 | 245 c | 57 |
| C.V | ----- | | | | | 15.1 | |
| L.S.D | ----- | | | | | 56.2 | |

토양중 NO₃-N의 함량은 UF복비에 비해 시제품이 다소 낮았으며 지온이 상승하면서 완효성비료구에서 함량이 증가하였다. 관행구에서는 2회에 걸친 추비로 인하여 추비시기에 일시적으로 NO₃-N의 함량이 증가하였으며, 생육이 진행될수록 토양에서 용출량이 증가하는 완효성비료구에서 함량이 높았으며 시제품보다는 UF복비에서 NO₃-N 함량이 많았다.

보리의 생육은 비료용출 지연으로 인하여 관행구에 비해 완효성구의 생육이 전체적으로 부진하였으며 용출률이 낮은 시제품의 생육이 UF복비보다 부진하였다. 또한 보리의 수량은 관행이 428kg/10a로서 UF복비가 12% 감소되었으며 Latex coating 합성수지의 시제품은 343kg으로 20% 감소하였다.

이상의 결과로 볼 때 시제품의 공급지연 및 소량공급으로 인하여 여러가지 시비법에 적용하지는 못했으며 통상적인 시비형태인 전층시비법으로 2년간에 걸쳐 동작물인 보리에 완효성비료를 시용한 결과 기온 및 지온이 낮은 관계로 인하여 초기 및 중기에 질소용출율이 낮았고 비료의 용출이 필요치 않는 생육후기에 용출이 증가함으로써 보리 수량의 유의적인 감소로 완효성비료의 효과는 크지 않은 것으로 판단되었다.

2 벼 재배시 시제품의 특성 및 시비방법별 효과

가. 1년차 시제품의 특성 및 효과

벼 재배가 수행된 포장도 보리재배에 사용된 토양과 동일한 특성을 지닌 미사질양토에서 수행되었는데 그 화학성은 표 2-1과 같다. 벼의 생육은 최고분얼기에 관행과 LCU구에 비해 시제품의 경수가 많았으며 엽색 또한 짙었다. 그러나 생육이 진행될수록 LCU구는 질소용출이 증가하여 생육이 회복되었으나 시제품구는 생육후기에 약간의 비절현상을 보였다.

토양중 암모니아태질소의 함량변화는 생육초기인 7월 10일전까지는 시제품구의 양이 많았으나 그 이후부터는 지속적으로 LCU구의 암모니아태질소의 양이 많았다.

표 2-1. 시험전 토양의 화학적 특성

| pH (1 : 5) | O.M (g/kg) | T-N (g/kg) | Av. P ₂ O ₅ (mg/kg) | Ex. cations(cmol+/kg) | | |
|---------------|---------------|---------------|--|-----------------------|------|------|
| | | | | K | Ca | Mg |
| 5.90 | 24.7 | 2.31 | 125 | 1.94 | 4.78 | 1.27 |

표 2-2. 처리별 생육상황

| 처 리 내 용 | 최 고 분 열 기 | | | 유 수 형 성 기 | | | 출 수 기 | | |
|------------|-------------|--------------|------|-------------|--------------|------|-------------|--------------|------|
| | 초 장 (cm) | 경 수 (개/주) | 엽 색 | 초 장 (cm) | 경 수 (개/주) | 엽 색 | 초 장 (cm) | 경 수 (개/주) | 엽 색 |
| 관 행 | 67.5 | 25.9 | 39.2 | 84.3 | 19.2 | 35.0 | 106.3 | 18.6 | 32.0 |
| L C U | 57.1 | 23.0 | 38.3 | 79.3 | 17.8 | 36.9 | 106.3 | 17.1 | 32.9 |
| 시 제 품 | 66.3 | 28.6 | 40.2 | 84.4 | 21.2 | 35.2 | 106.7 | 17.5 | 30.6 |
| 무 비 | 53.5 | 20.6 | 34.4 | 74.3 | 15.2 | 30.3 | 97.3 | 14.8 | 29.1 |

* 엽색도: Minolta SPAD 502엽록소계

시제품의 수중용출율중 LCU는 21일차에 28% 60일차에 65%의 용출을 보인 반면 시제품은 10일차에 75%, 60일차에 거의 모든 양이 용출되어 수중에서의 용출은 매우 빨랐다. 또한 토양중 완효성비료의 용출량은 수중용출보다는 늦었지만 여전히 기존의 LCU보다 빠른 양상을 보였다. LCU가 30일차에 약 30%의

용출율을 보였으며 60일차에 65%의 토양용출을 나타낸 반면에 시제품은 30일 차에 약 70%의 용출을 나타내어 벼가 재배되는 포장조건에서도 초기 용출이 많은 것을 알 수 있었다. LCU도 용출패턴이 완전히 Sigmoid type을 나타내진 않았지만 시제품은 벼가 재배되는 약 4개월간 포장에서 용출되는 완효성비료로는 초기용출량이 너무 많았다.

이같은 현상은 벼의 생육에서 바로 나타났는데 최고분얼기의 엽색 및 경수가 가장 많아 이시기에 가장 많은 양이 식물체에 흡수되었음을 짐작할 수 있었으며 유수형성기에 경수는 많았지만 엽색이 LCU에 비해 옅어짐으로서 용출될 수 있는 비료량이 거의 없음을 알 수 있었다.

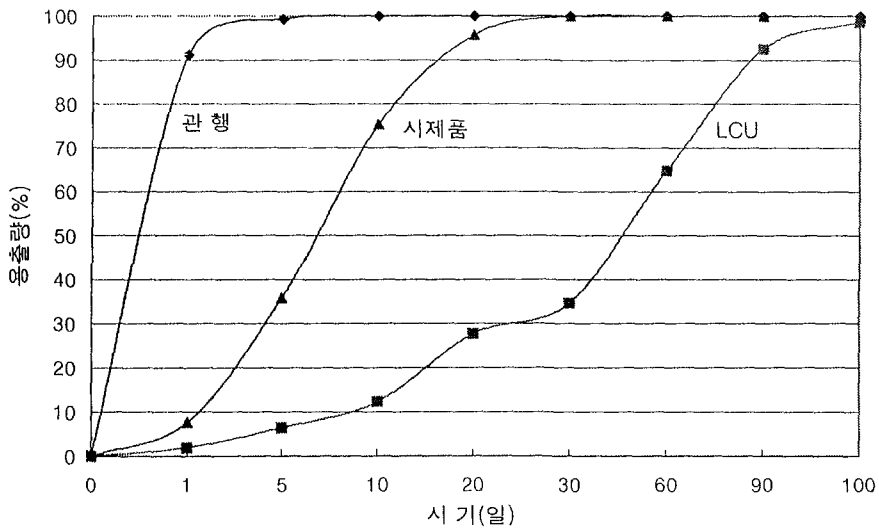


그림 2-1. 비종별 수중용출률(30℃)

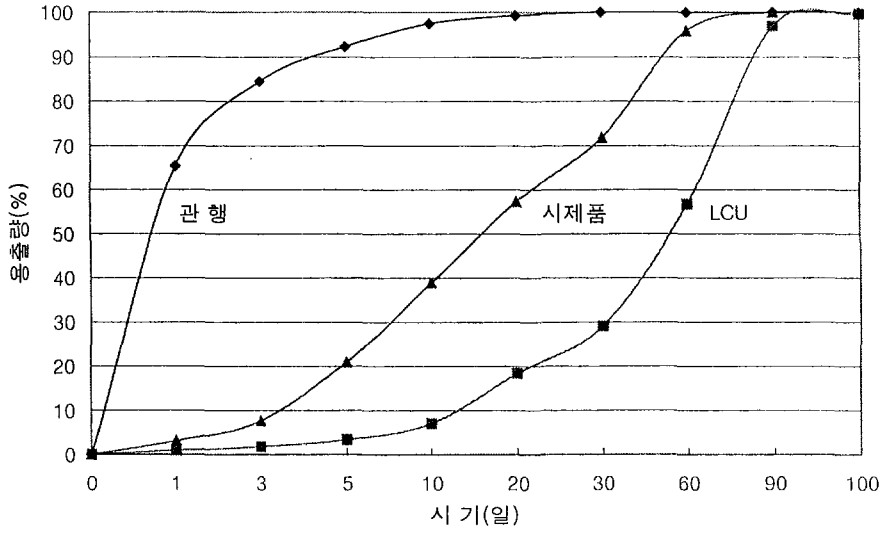


그림 2-2. 비종별 토양용출율

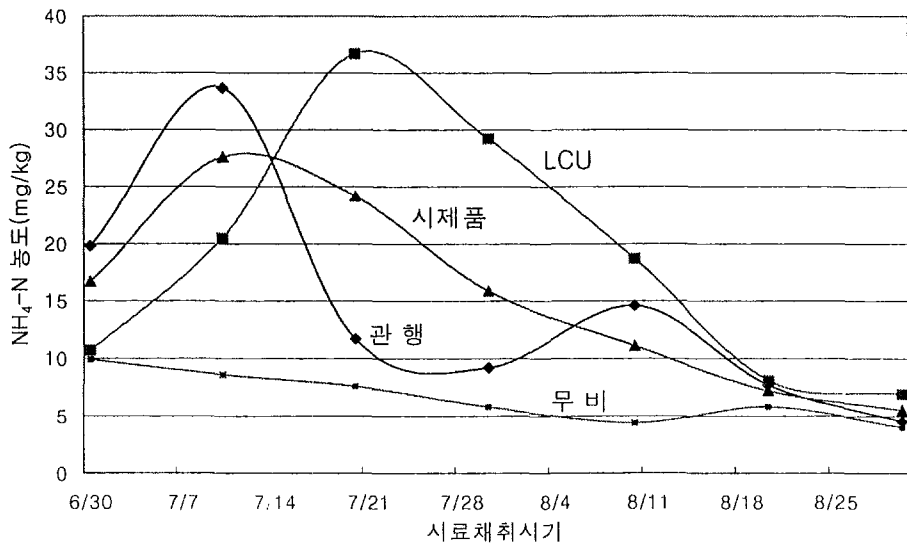


그림 2-3. 토양중 NH₄-N 함량

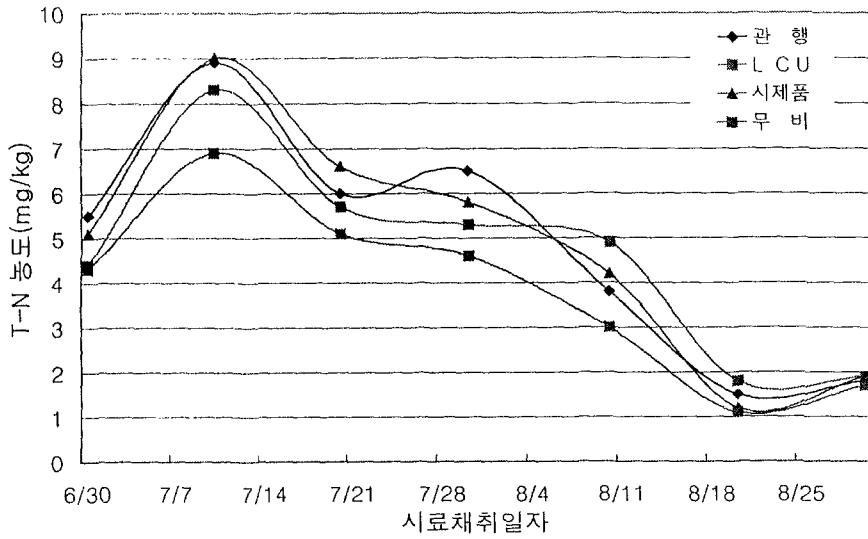


그림 2-4. 논물중 T-N 함량변화

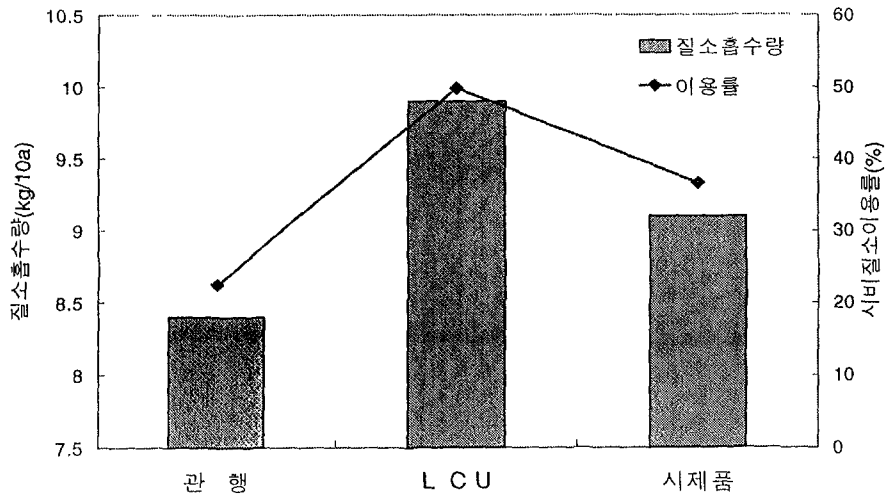


그림 2-5. 시제품의 질소흡수량 및 이용율

논물중 총질소의 함량은 관행구에서 생육초기와 유수형성기에 추비로 인하여 이 시기에 높은 함량을 나타냈으며 시제품도 전체적으로 생육초기에 높은

함량을 나타냈다. 그러나 LCU는 유수형성기 이후에 비교적 높은 함량을 나타냄으로서 지속적인 용출로 인한 결과임을 알 수 있었다.

질소비중간의 질소흡수량은 시비량이 70%수준인 완료성비료구들이 높았으며 그 중 LCU가 약 9.9kg/10a로서 가장 높았으며 시제품은 9.2kg/10a로서 다소 낮았다. 시비질소이용율은 20%수준인 관행에 비하여 LCU가 49%수준으로 가장 높았다. 그리고 시제품은 약 31%로서 관행구보다는 높은 이용율을 나타냈지만 LCU에 비하여는 18% 정도 낮은 이용율을 나타내어 그만큼 식물체가 흡수 이용할 수 없는 생육초기에 많은 양의 질소가 용출되었음을 알 수 있었다.

표 2-3. 수량 및 수량구성요소

| 처리내용 | 간장 (cm) | 수장 (cm) | 수수 (개/주) | 수당 립수 (개) | 등숙 비율 (%) | 정현 비율 (%) | 천립 중 (g) | 수량(kg/10a) | |
|-------------|------------|------------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|------------|-----|
| | | | | | | | | 쌀 | 지수 |
| 관행 | 80.6 | 19.0 | 18.0 | 62 | 87.2 | 84.0 | 22.4 | 482 | 100 |
| LCU | 76.8 | 18.7 | 16.7 | 48 | 89.1 | 83.6 | 24.5 | 499 | 104 |
| 시제품 | 79.6 | 18.4 | 17.4 | 55 | 86.7 | 83.8 | 22.6 | 473 | 98 |
| 무비 | 70.0 | 18.7 | 13.8 | 45 | 90.4 | 83.3 | 24.0 | 421 | 87 |
| C, V(%) | | | | | | | | 5.8 | |
| L, S, D(5%) | | | | | | | | 43 | |



그림 2-6 수확기 포장전경

벼의 수량은 비종간에 통계적 유의성은 인정되지 않았지만 관행구대비 LCU는 4% 증수된 499kg/10a였으며 시제품구는 관행대비 98%인 473kg/10a로 LCU에 비하여 6% 감소하였다. 수량구성요소로 본 수량감소원인은 LCU에 비해 시제품은 등숙비율과 천립중이 낮았다.

1년차 시제품의 포장시용결과 물에 뜨거나 농기계작업시 피복물질이 파괴되는 현상은 없어 물리적으로는 큰 문제가 없는 것으로 생각되었다.

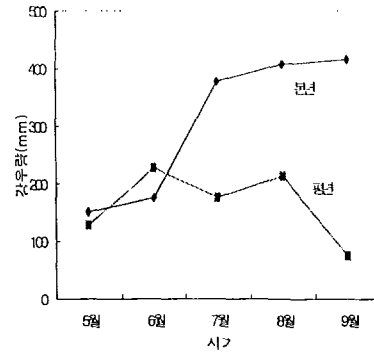
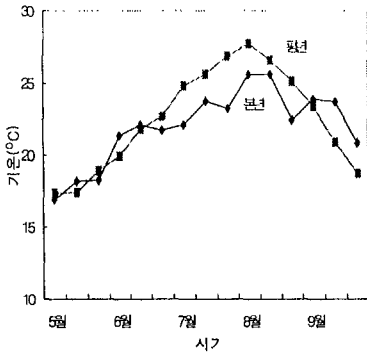
이상의 결과에서 완효성비료 시제품을 벼 이앙재배에 시용했을 때 LCU에 비해 초기 용출이 너무 빠르기 때문에 완효성비료로서의 효과가 부족하였으며 초기에 질소성분의 용출을 더 지연할 수 있도록 연구가 진행되어야 할 것으로 사료되었다.

나. 2년차 시제품의 특성 및 효과

2년차에 포장에서 검정한 시제품은 2종으로서 1년차의 Latex coating 계열의 시제품을 보완한 것 2종을 역시 1년차와 동일한 포장에서 그 효과를 검정하였다. 2년차의 시제품도 각 시비방법별로 검토하기에는 시제품의 양이 적어 현재 가장 많은 시비방법으로 사용되고 있는 전충시비로만 포장에 시용하여 우선 기존의 LCU와 용출특성 및 수량성에 미치는 영향을 분석하였다.

표 2-4. 시험전 토양의 화학적 특성

| pH (1 : 5) | O.M (g/kg) | T-N (g/kg) | Av. P ₂ O ₅ (mg/kg) | Ex. cations(cmol+/kg) | | |
|---------------|---------------|---------------|--|-----------------------|------|------|
| | | | | K | Ca | Mg |
| 5.82 | 23.2 | 2.18 | 109 | 2.23 | 4.45 | 1.49 |



기 온

강 우 량

그림 2-7. 벼 재배기간중 기온 및 강우량 변화

벼 생육시기동안의 기온은 5년 평균인 평년의 기온에 비하여 7월이후에 다소 높아서 이 시기 용출량이 높을 것으로 생각되었으며 강수량 또한 평년에 비하여 7월부터는 약 2배 이상으로 매우 많았다.

처리간 벼의 생육은 시제품 둘다 초기인 5엽기와 최고분얼기에 단한번복비의 피복요소로 사용되는 LCU에 비하여 좋은 생육을 나타냈다. 질소의 흡수량에 따라 엽색은 짙어지는데 Minolta SPAD502로 측정한 엽색 또한 시제품구에서 생육초기에 짙어 2년차 시제품도 역시 초기용출량이 많음을 암시하였다. 시제품간에는 A가 B보다 다소 초기 생육이 좋았다. 유수형성기 이후 경수는 LCU에 비하여 떨어지지지는 않았지만 초장도 짧았고 엽색 또한 옅어졌다.

표 2-5. 처리별 벼의 생육상황

| 처리내용 | 최 고 분 얼 기 | | | 유 수 형 성 기 | | | 출 수 기 | | |
|-------|-----------|-----------|------|-----------|-----------|------|----------|-----------|------|
| | 초 장 (cm) | 경 수 (개/주) | 엽 색 | 초 장 (cm) | 경 수 (개/주) | 엽 색 | 초 장 (cm) | 경 수 (개/주) | 엽 색 |
| 관 행 | 63.5 | 22.8 | 38.2 | 73.2 | 15.7 | 33.1 | 97.6 | 15.9 | 32.0 |
| LCU | 62.1 | 20.9 | 35.9 | 74.7 | 15.1 | 34.5 | 93.2 | 15.3 | 32.9 |
| 시제품 A | 60.3 | 22.8 | 36.1 | 73.7 | 16.5 | 33.1 | 92.5 | 15.8 | 30.6 |
| 시제품 B | 61.7 | 22.3 | 36.4 | 73.1 | 15.8 | 32.9 | 92.6 | 15.7 | 31.2 |
| 무 비 | 53.5 | 16.3 | 32.2 | 70.2 | 12.8 | 33.8 | 87.0 | 12.6 | 29.1 |

* 엽색도: Minolta SPAD 502엽록소계

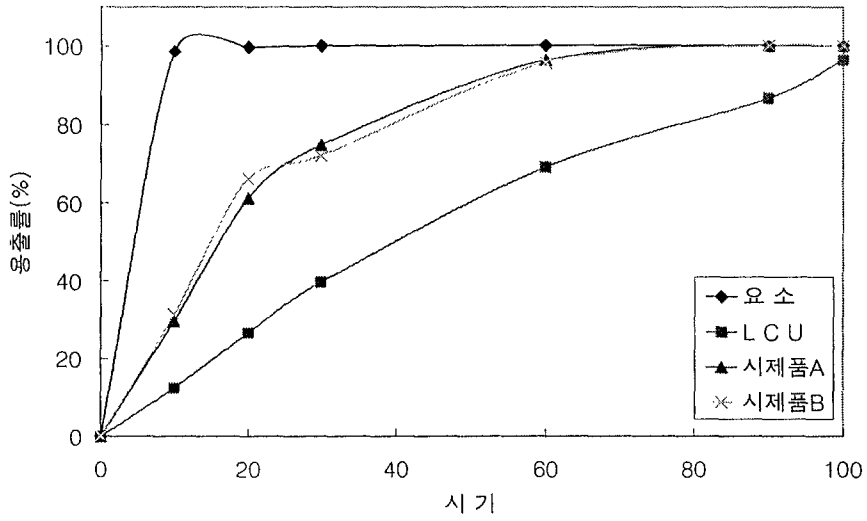


그림 2-8. 토양중 질소용출률

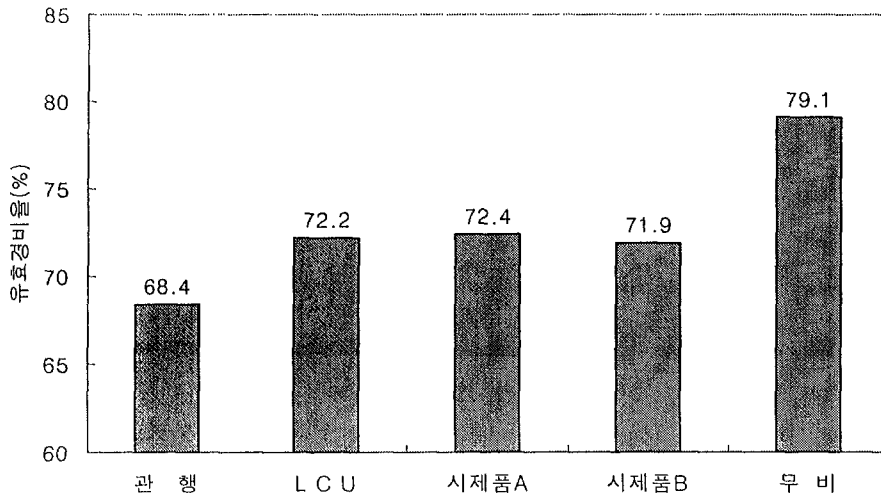


그림 2-9. 각 처리별 유효경수의 비율

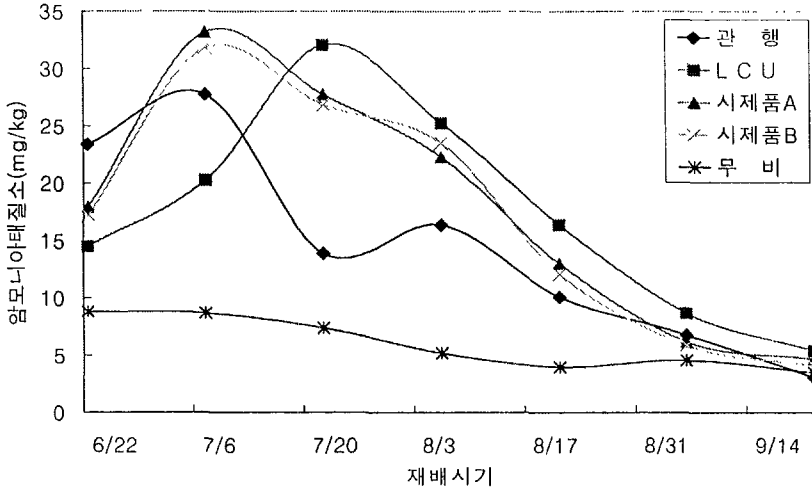


그림 2-10. 생육시기별 토양중 NH₄-N 함량 변화

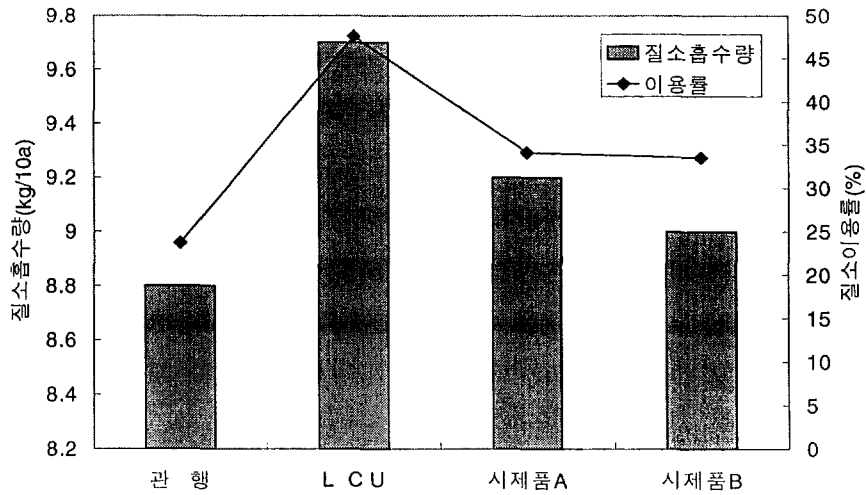


그림 2-11. 질소흡수량 및 시비질소이용률

표 2-6. 수량 및 수량구성요소

| 처리내용 | 간장 (cm) | 수장 (cm) | 수수 (개/주) | 수당 립수 (개) | 등숙 비율 (%) | 정현 비율 (%) | 천립중 (g) | 수량(kg/10a) | |
|-----------|------------|------------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------|------------|-----|
| | | | | | | | | 쌀 | 지수 |
| 관 행 | 74.1 | 18.6 | 15.6 | 75.0 | 84.6 | 81.2 | 24.6 | 460 | 100 |
| 단한번복비 | 71.5 | 17.8 | 15.1 | 76.4 | 82.6 | 82.4 | 24.7 | 446 | 97 |
| 시제품 A | 70.8 | 17.9 | 16.5 | 67.9 | 83.2 | 82.4 | 24.8 | 419 | 91 |
| 시제품 B | 70.5 | 18.6 | 16.4 | 71.2 | 83.1 | 82.4 | 24.4 | 414 | 90 |
| 무 비 | 66.8 | 18.3 | 12.9 | 72.0 | 85.3 | 82.3 | 25.0 | 379 | 82 |
| C.V.(%) | | | | | | | | ----- 4.8 | |
| L.S.D(5%) | | | | | | | | ----- 32.7 | |

벼재배는 물을 항상 관수하기 때문에 토양은 거의 환원상태를 유지하는데 이때 질소는 대부분이 암모니아태질소의 형태로 벼 뿌리를 통해 흡수된다. 이러한 토양중 암모니아태질소의 함량변화는 생육초기에는 시제품구에서 함량이 많았으며 그 이후부터는 LCU구에서 암모니아태질소의 양이 증가하였다. 이것은 시제품구에서 질소용출이 많았다는 것을 알수있었으며, 시제품A, B간에는 뚜렷한 차이가 나타나지 않아 두 종류의 용출패턴이 비슷함을 예측할 수 있었다.

킬달법으로 분석한 토양중 용출율은 시제품A, B 모두 LCU에 비하여 초기의 용출량이 많았으며 LCU도 1차년도와 용출패턴과 달리 초기에 용출이 다소 많은 패턴을 나타냈다. 이는 기온상승 및 강수량의 증가 등 기상 변화에 의하여 평년에 비해 완효성비료의 질소용출양상이 다소 빨랐던 것으로 생각되었다.

토양중 지력질소 및 관개수에 의한 이용율을 제외하고 순수한 시비질소에 의한 이용율에 있어서는 관행구가 23.7%였으며 LCU는 47.6%, 그리고 시제품A는 34.1, 시제품 B는 33.5%로 시제품의 질소이용률이 LCU구에 비해 약 13~14% 정도 낮았다. 1년차와 용출패턴의 차이를 나타내기는 하였으나 질소이용율은 1년차보다 4~5% 향상되어 시제품 특성이 다소 향상되었다고 생각되지만

여전히 포장조건에서의 초기용출이 많은 관계로 LCU의 질소이용율에는 미치지 못하였다. 또한 시제품간의 질소이용율은 큰 차이를 보이지 않았다.

벼의 수량은 2년차에서는 완효성비료의 효과가 1년차에 비하여 다소 떨어져 관행구대비 LCU가 3% 감소하였으며 시제품A, B는 LCU대비 6~7% 감소하였는데 수량감소의 주원인은 수당립수의 감소가 가장 크게 작용한 것으로 생각되었다.

이상의 결과에서 2년차 완효성비료 시제품A와 B는 벼 이앙재배시 전층시비했을 때 단한번복비의 LCU에 비해 포장에서 초기용출이 빨랐으며, 벼의 생육 후기에 비료공급이 부족하여 비절현상을 나타내어 수량이 관행대비 9~10% 감소되는 경향이므로 초기질소성분의 용출이 지연될 수 있도록 시제품의 개량이 이루어져야 할 것으로 생각되었다.

다. 3년차 벼재배시 시제품의 효과

3년차 완효성비료 시제품은 4월에 2종을 수령하여 포장효과를 검정하였고, 완효성비료 전용시비법인 옥묘상자전량시비법에 재검정하기 위해 2차분 4종을 수령하여 시비기술 개발 및 포장에서의 특성 및 벼의 생육에 미치는 효과를 종합적으로 검토하였다.

시제품은 1, 2년차에서 시험하였던 시제품을 개량한 질소함량 42%인 Latex coating합성수지와 질소함량 43.5%인 생분해성고분자로 코팅된 시제품 등 2종을 공시 시제품으로 사용하였다.

시제품의 특성을 보면 입자의 대부분이 2~4mm 사이에 분포하고 있었으며 Latex coating 시제품은 특히 2mm이하의 소립이 2.5% 함유되어 있었으며 대부분이 3mm정도로 LCU에 비하여 다소 소립의 성상을 하고 있었다. 반면에 생분해성고분자는 2mm이하의 소립보다는 4mm이상의 대립이 5.2% 함유되어 있었으며 전체적인 크기는 3~4mm 사이의 대립이었다.

표 2-7. 시제품의 입자크기

| 시제품 | 2mm> | 2~4mm | 4mm< |
|---------------|------|-------|------|
| LCU | 0.1 | 96.8 | 3.1 |
| Latex coating | 2.5 | 97.5 | - |
| 생분해성 고분자 | 0.3 | 94.5 | 5.2 |

시험포장은 1, 2년차에 사용한 동일포장에서 시험을 수행했으며 토양의 화학성은 거의 차이가 없이 비슷하였다.

일미벼를 공시하여 5월7일 파종한 후 6월7일에 증묘기계가양하였다. 시제품 및 LCU인 단한번복비는 관행 질소량의 70%수준으로 전충시비하였다.

이양후 15일째 분얼기 벼의 생육은 LCU에 비해서 시제품구의 생육이 좋았으며, 시제품중에는 Latex coating제품보다 생분해성 고분자 시제품의 생육이 좋았다. 최고분얼기에서도 이같은 경향은 계속되어 Latex coating 제품은 기존의 단한번복비의 LCU와 비슷한 생육을 보였으나 생분해성고분자 제품은 유수형성기까지 생육이 관행구보다 양호하여 이시기까지 용출이 상당히 지속되고 있음을 예상할 수 있었고, Latex coating 제품은 출수기에서 경수가 감소되는 것을 볼 때 그 때까지 용출이 지속되었음을 짐작할 수 있었다.

또한 벼의 영양생장기와 생식생장기의 양분흡수상태를 알 수 있는 유효경의 비율에 있어서는 관행구나 LCU구에 비하여 완효성비료 시제품구들에서 다소 낮았으며 그 중 생분해성 고분자제품의 유효경비율이 가장 낮아 생식생장보다는 영양생장을 많이 하였음을 알 수 있었는데 이는 유수형성기 이전에 비료의 용출이 많았음을 간접적으로 나타내 주었다.

표 2-8. 벼 주요시기별 처리간 생육현황

| 처리내용 | 분얼기 | | 최고분얼기 | | 유수형성기 | | 출수기 | | 유효경비율(%) |
|---------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|----------|
| | 초장 (cm) | 경수 (개/주) | 초장 (cm) | 경수 (개/주) | 초장 (cm) | 경수 (개/주) | 초장 (cm) | 경수 (개/주) | |
| 관행 | 25.3 | 9.0 | 71.9 | 21.0 | 77.6 | 19.0 | 105.8 | 14.5 | 69.0 |
| L C U | 24.7 | 8.1 | 70.1 | 20.3 | 77.2 | 17.8 | 101.1 | 13.8 | 68.0 |
| Latex coating | 26.3 | 8.7 | 70.9 | 21.8 | 77.2 | 17.6 | 100.2 | 15.4 | 64.4 |
| 생분해성 고분자 | 27.2 | 10.1 | 73.4 | 23.9 | 79.1 | 20.1 | 99.2 | 13.5 | 61.9 |
| 무비 | 25.6 | 7.7 | 61.3 | 16.9 | 68.9 | 14.6 | 90.1 | 11.6 | 68.6 |

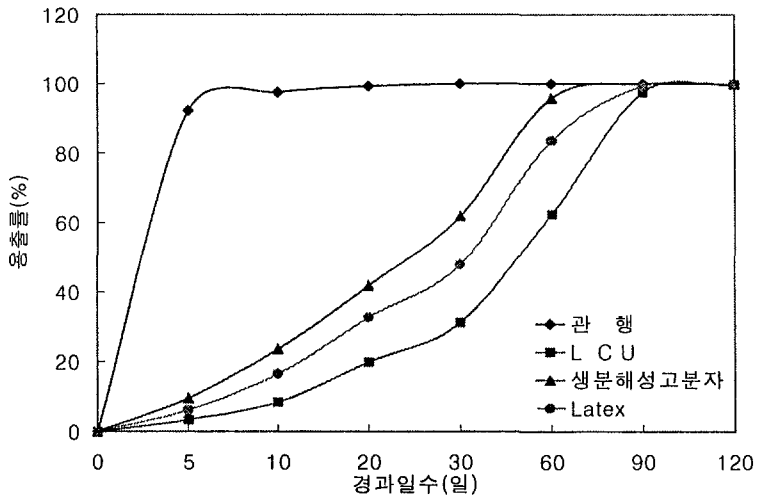


그림 2-12. 토양중 질소용출률

토양에서 용출된 질소의 패턴은 그림 3-1과 같았는데 시제품의 형태가 전체적으로 Sigmoid형태를 띄고 있어서 용출패턴은 이상적으로 되어있다고 생각되었으나 초기용출보다 30일에서 60일사이의 중기용출이 다소 빠른 듯한 모습을 나타냈다. 이양후 60일경 유수형성기에 질소 공급이 많이 이루어져야 하는데 특히 생분해성 고분자는 그 이전에 용출이 많이 되어 조금 더 용출이 지연될 수 있는 코팅기술이 요구된다고 생각되었다.

수확기 벼에 흡수된 질소량은 단한번복비의 LCU가 9.95kg으로 가장 많았으며 이는 출수기까지 지속적인 질소의 공급이 있었던 것으로 해석할 수 있으며 Latex coating 시제품도 9.1kg의 질소를 흡수하였다. 반면 생분해성고분자는 7.98kg밖에 흡수하지 못함으로써 질소시비량중 많은 부분이 벼에 흡수되지 못하고 유실되거나 탈질되었음을 알 수 있었다.

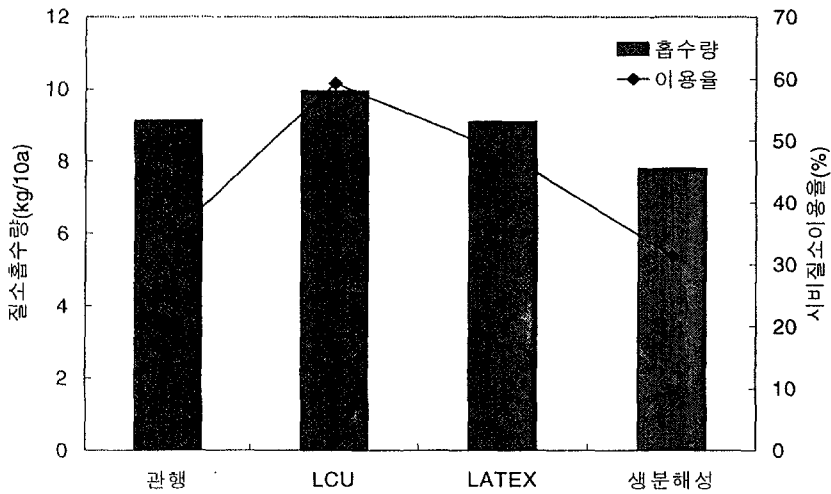


그림 2-13. 시제품의 질소흡수량 및 이용률

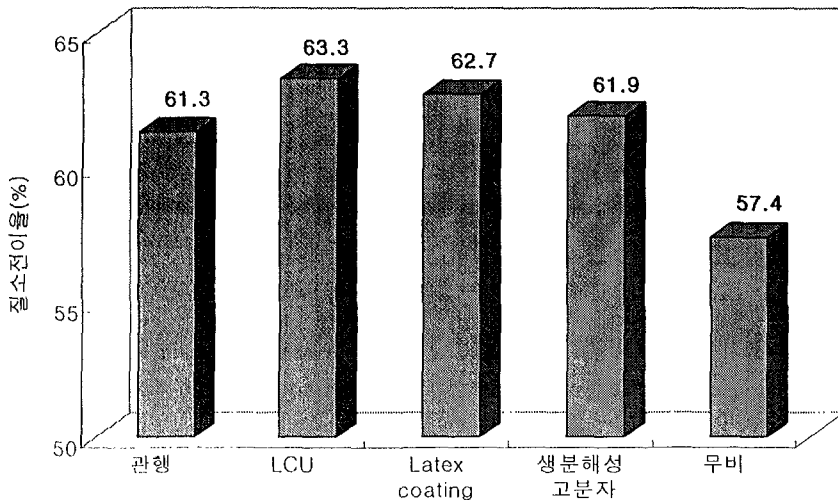
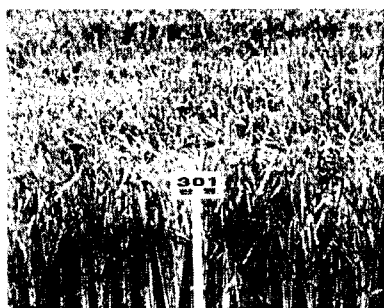


그림 2-14 처리간 질소전이용률

지력질소흡수량을 제외하고 순수한 시비질소이용율에 있어서는 관행구가 34%로서 전년도에 비하여 약 10% 정도 향상되었으며 LCU 또한 59.3%로 질소이용율이 높았다. 시제품중 Latex coating은 48.2%로 많이 향상되었으나 기존 LCU보다 낮았으며 생분해성고분자는 33.8%로 관행구와 비슷한 이용율을 나타낼 정도로 낮은 효율을 보였다. 처리간 곡실로 이동된 질소전이율은 LCU가 63.3%로 가장 높아서 후기까지 많은 양이 곡실로 이동함을 알 수 있었으며 질소이용율과 같은 패턴을 나타냈다.

표 2-9. 수량 및 수량구성요소

| 처 리 내 용 | 간장 (cm) | 수장 (cm) | 수수 (개/주) | 수당 립수 (개) | 등숙 비율 (%) | 정현 비율 (%) | 천립중 (g) | 수량(kg/10a) | | |
|------------------|------------|------------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------|------------|-----|--|
| | | | | | | | | 쌀 | 지수 | |
| 관 행 | 80.1 | 19.7 | 14.0 | 89.7 | 71.7 | 81.5 | 24.1 | 448 | 100 | |
| LCU | 78.3 | 19.1 | 13.6 | 90.6 | 74.5 | 81.3 | 25.0 | 473 | 106 | |
| Latex coating | 77.7 | 18.6 | 14.3 | 80.7 | 72.9 | 81.9 | 24.3 | 440 | 98 | |
| 생분해성 고분자 | 75.9 | 18.6 | 12.8 | 73.2 | 76.1 | 81.1 | 24.1 | 417 | 93 | |
| 무 비 | 69.6 | 18.9 | 10.6 | 74.4 | 71.6 | 82.1 | 23.3 | 376 | 84 | |
| CV | ----- | | | | | | | 4.7 | | |
| LSD | ----- | | | | | | | 31.9 | | |



< 관 행 >



< LCU(조비) >



< Latex Coating >

<생분해성고분자>

그림 2-15. 수확기 시제품의 포장전경

3년차 시제품 2종의 벼 수량은 LCU가 관행구보다 6%가 증수된 473kg/10a의 수량을 나타냈다. 그러나 관행구와는 통계적 유의성이 없었으며 Latex coating은 98%의 수량성을 보였고 생분해성고분자는 93%의 수량을 나타내어 LCU대비 수량은 감소하였으나 Latex coating은 관행과 근접된 수량성을 나타냈다.

이상으로 완료성비료 시제품을 3년간 포장조건에서 용출특성 및 벼의 생육에 미치는 영향을 전층시비방법으로 검토한 결과 1년차 시제품보다는 용출조절이 많이 향상되었지만 아직까지 용출이 기존 제품보다 빨랐으며 질소이용율 및 수량성에서도 감소되는 양상을 나타냈다. 코팅재질은 기존의 PVDC보다 다소 가격이 낮은 Acrylic acid 계열의 Latex를 사용하여 용출조절기술만 확립된다면 실용화 가능성은 있는 것으로 생각되어지며 생분해성고분자 시제품은 피복물질이 잔류하는 문제를 해결하는 차원에서 환경보전적인 농업의 정착을 위해서는 필요한 제품으로서 질소이용율을 향상시켜 수량성을 증가할 수 있는 방향으로 보완이 필요할 것으로 판단된다.

3 육묘상자 전량시비 시제품의 특성 및 효과

가. 육묘상자 전량시비 1차 적용시험

2년차까지는 시제품 제조량의 절대부족으로 여러가지 시비법에 적용하여

시험을 수행할 수 없었다. 3년차에서는 완효성비료로만 시비할 수 있는 시비법으로서 옥묘상자에 본답에 들어가는 질소량을 전량시비하는 옥묘상자 전량시비방법에 시제품을 이용하여 어린모를 옥묘하였다.

Latex coating 시제품과 생분해성고분자를 옥묘상자당 600g씩 상토 2.4ℓ와 혼입하였는데 이 양은 질소성분으로 계산하면 4.8kg에 해당되는 량으로 56%의 질소소비량을 절감할 수 있는 저투입 환경보전형 시비법이라 할 수 있다. 절대소비량 자체는 적지만 벼의 뿌리에 완효성비료가 쌓여 있으므로 비료의 이용효율을 최대한 높일 수 있는 신시비법이다.

옥묘상자에 시제품과 상토를 혼입하여 넣고 그 위에 일미벼 230g을 5월 29일 파종한 후 6월 7일까지 어린모를 옥묘하였다. 이 때의 어린모 묘소질을 조사한 결과는 표 4-1과 같았다. 피복요소를 혼입하지 않고 상토에만 파종한 관행구는 75.6%의 정상적인 성묘율을 나타냈고 엽중과 뿌리 건물중 등 정상적인 묘가 생육하였으며 단한번복비에 사용되는 LCU를 혼입한구는 옥묘기간중 5.8%의 용출로 성묘율이 67%수준으로 다소 낮아졌으며 초장과 엽수 등 기타생육이 관행에 비해 다소 부진하였다. 이것은 기존에 시판중인 LCU도 용출이 불균일한 특징이 있어 40~50℃이상의 고온이 형성되는 옥묘기간에 용출이 되어 묘의 발아 및 생육에 약간의 장애를 나타낸 것으로 생각되나 본답이양에는 크게 지장이 없는 수준으로 생각되었다.

표 3-1. 옥묘상자 전량시비시 1차 시제품의 어린모 묘소질

| 처리내용 | 성묘율 (%) | 엽장 (cm) | 엽수 (개) | 근장 (cm) | 근수 (개) | 건물중 (g/20주) | 용출율 (10일) |
|---------------|---------|---------|--------|---------|--------|-------------|-----------|
| 관행 | 75.6 | 17.7 | 3.8 | 3.9 | 5.8 | 0.40 | - |
| LCU | 67.6 | 13.6 | 3.5 | 3.7 | 5.0 | 0.38 | 5.8 |
| Latex coating | - | - | - | - | - | - | 35.7 |
| 생분해성 고분자 | - | - | - | - | - | - | 100 |

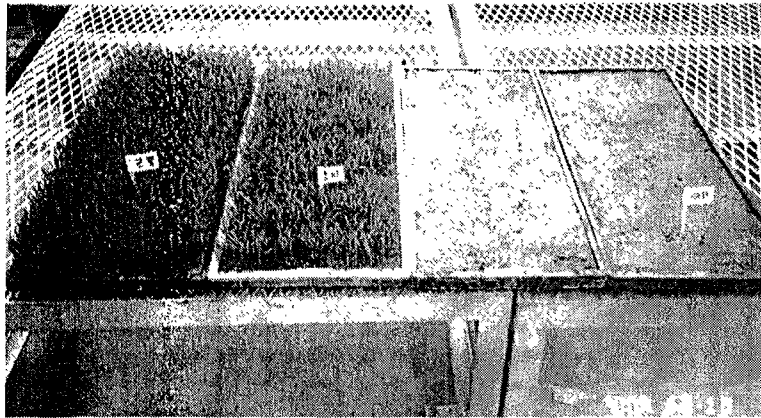
(조사일 : 6월 7일)

그러나 시제품중 Latex coating제품은 발아는 하였으나 옥묘기간중 35%

이상의 질소용출을 나타내어 전혀 성묘가 되지 못했고 생분해성 고분자는 10일간의 육묘기간에 전량용출되어 농도장애로 인하여 전혀 발아되지 않아 시제품 2종 모두 본답이앙을 할 수 없었다.

참고로 일본에서 생산되는 피복요소인 Meister의 경우 상자당 600g의 사용량에서 일반관행구와 전혀 차이없는 성묘율과 생육을 나타낸 바 있다.

이러한 육묘상자 전량시비법에 사용할 수 있는 완효성비료는 고온에서도 초기용출이 상당히 억제되어 본답기간에 용출이 되는 특성을 지닌 비료여야 본답시비를 전혀 하지 않아도 생육후기까지 비료성분이 지속적으로 공급될 수 있을 것으로 생각되었다.



< 관행 > < 조비(LCU) > < Latex coating > < 생분해성 고분자 >

그림 3-1. 육묘상자에 혼입한 시제품의 생육장애 모습

나. 육묘상자 전량시비 2차 적용시험

육묘상자 전량시비 1차 검정에서 2제품 모두 육묘기간중 많은 양이 용출되어 농도장애 발생으로 본답에 이앙을 하지 못했는데 2000년 8월에 추가로 육묘상자 전량시비 검정을 하기 위해 4종의 시제품을 2kg씩 수령하여 이 시비법에 적용하였다. 시제품은 모두 Latex coating 피복요소였는데 입자 크기를 분류한 결과는 표 3-2와 같다.

시제품들의 입자크기는 PA 8-1이 4종중 다소 소립으로 적었으나 1차시험에 사용한 Latex coating시제품과 비슷한 크기로 분포하였으며 나머지 3종류는 4mm이상의 대립이 10%이상 분포하여 대부분이 3~4mm사이에 분포하여 기존의 생산품인 단한번복비의 LCU보다 비교적 입자의 크기가 컸다.

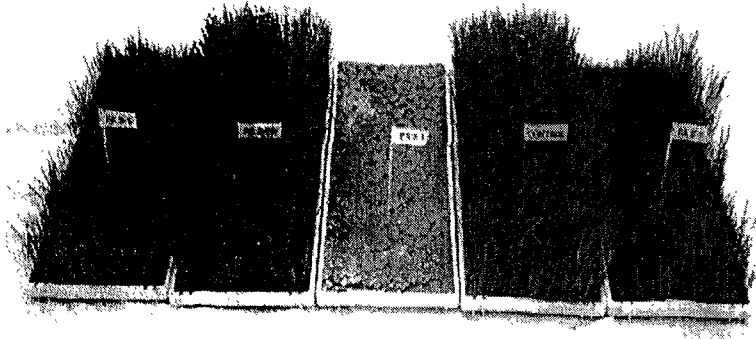
표 3-2. 시제품 4종의 입자크기 분포

| 시제품 | 2mm< | 2~4mm | 4mm> |
|---------|------|-------|------|
| PA 8-1 | 3.8 | 97.2 | - |
| PA8-2규 | - | 86.8 | 13.2 |
| PA 8-2W | - | 87.7 | 12.3 |
| PA 9-1규 | 0.1 | 86.5 | 13.4 |

표 3-3. 육묘상자 전량시비시 2차 시제품의 어린묘 묘소질

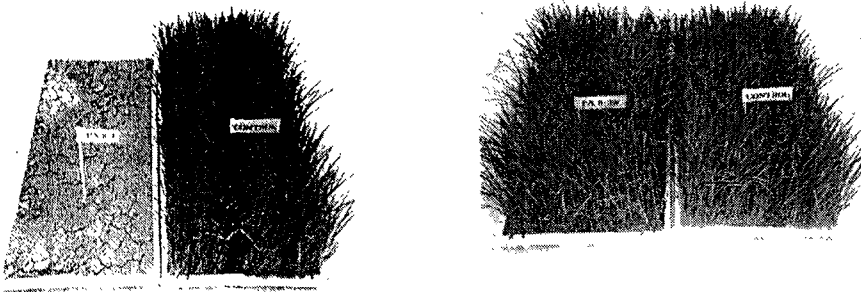
| 처리내용 | 성묘율 (%) | 엽장 (cm) | 엽수 (개) | 근장 (cm) | 근수 (개) | 건물중 (g/20주) |
|---------|---------|---------|--------|---------|--------|-------------|
| 관행 | 72.6 | 20.3 | 3.9 | 4.5 | 6.4 | 0.39 |
| PA 8-1 | - | - | - | - | - | - |
| PA 8-2규 | 48.6 | 14.6 | 3.1 | 3.5 | 4.7 | 0.36 |
| PA 8-2W | 69.7 | 19.0 | 3.9 | 4.2 | 5.9 | 0.37 |
| PA 9-1규 | 48.1 | 12.2 | 3.3 | 2.4 | 4.8 | 0.34 |

* 시제품 : Latex coating 계열 4종, 조사일 : 8월 28일



<PA8-2규> <PA8-2W> <PA8-1> <Control> <PA9-1규>

그림 4-2. 옥묘상자 혼입효과 검토결과(2차시료)



<PA8-2W> <Control> <PA 8-1> <Control>

그림 4-3. 2차 옥묘상자 전량시비시 정상묘와 장애가 발생한 시제품의 옥묘 모습

육묘상자에 시제품 600g씩과 상토를 혼입하여 일미벼 230g을 8월 19일에 다시 파종하였다. 이시기는 원래 육묘상자 전량시비를 할 시기가 아니라 온도가 너무 고온이기 때문에 비닐과 천으로 육묘기간동안 보온하지 않았으며 대신에 한랭사로 싸서 온도유지와 햇볕을 차단하여 어린묘를 육묘하였다. 9일후 어린묘는 관행처리가 72.6%의 정상적인 성묘율을 나타냈고 초장이 약간 길긴하였으나 생육에는 아무 지장이 없었다. 그러나 시제품중에서 PA 8-1은 심한 암모니아가스를 발생시키며 완전히 용출되어 전혀 발아하지 못할 정도로 농도장해를 입었다.

한편, 다른 3종중 PA8-2규와 PA 9-1규는 48%의 성묘율을 보여 발아 및 성묘는 되었으나 용출의 과다로 성묘율이 낮았으며 기타 다른 묘의 생육상황도 불량하여 육묘상자 전량시비에 적용하기에는 용출조절이 미흡하였다. 그러나 PA8-2W는 70%수준의 성묘율을 나타냈고 다른 묘의 생육특성도 완효성비료를 혼입하지 않고 상토만으로 육묘한 관행구와 거의 차이를 보이지 않을 정도로 동등한 생육을 나타냈다. 이제품은 초기용출이 기존의 단한번복비의 LCU이상이므로 지연됐기에 포장적용 시험에서는 좋은 결과를 얻을 것으로 판단되었다.

제 4 절 완효성비료 현황 및 문제점

1. 현황

가. 국내 완효성비료 보급량

| 적용 작물 | 비종 | 보급량(톤) | | | | | | | |
|-----------|-----------|--------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|
| | | '93 | '94 | '95 | '96 | '97 | '98 | '99 | 계 |
| 수도 | 단한번복비 | 700 | 850 | 550 | 708 | 1,497 | 4,033 | 1,774 | 10,112 |
| | Meister복비 | - | 300 | 500 | 500 | 400 | 400 | 400 | 2,500 |
| | Haifa복비 | - | - | - | 407 | 725 | 328 | 178 | 1,638 |
| 전작 | UF복비 | - | - | - | - | 2,600 | 7,000 | 4,500 | 14,100 |
| | CDU복비 | - | - | - | - | 1,700 | 800 | 600 | 3,100 |
| | IBDU복비 | - | - | - | - | 800 | 600 | 1,000 | 2,400 |
| 원예 ·잔디 | 하나로복비 | - | - | - | - | 800 | 600 | 1,000 | 2,400 |
| | 계 (%) | 700 (1.9) | 1,150 (3.2) | 1,050 (2.9) | 1,615 (4.5) | 8,522 (23.5) | 13,761 (38.0) | 9,452 (26.0) | 36,250 (100) |

※ 국내 전체 화학비료 생산량의 약 0.6%차지('98)

※ 일본 완효성비료의 생산현황

: 51,766ton('85)→ 94,071ton('98) : 82%증가

나. 수도용 완효성비료 보급면적

| 년도 | 총재배면적 (ha) | 완효성보급면적 (ha) | 보급비율 (%) | 보급량 (톤) |
|-----|---------------|-----------------|-------------|------------|
| '97 | 1,052,395 | 6,104 | 0.58 | 2,622 |
| '98 | 1,058,927 | 10,709 | 1.01 | 4,761 |
| '99 | 1,066,203 | 5,310 | 0.50 | 2,352 |
| 평균 | 1,059,175 | 7,374 | 0.70 | 3,245 |

2. 보급상 문제점

가. 비료가격의 상대적 고가로 경제성 저하

(2000년 현재)

| 형 태 | | 비 종 | 가격(원/포) | 정부지원 |
|-------|-----|-----------------|---------|-----------|
| 단 비 | | 요 소 | 5,300 | 30%(비과세) |
| | | 용성인비 | 3,650 | 56%(") |
| | | 염화카리 | 5,150 | 17%(") |
| 복 비 | | 21-17-17 | 5,800 | 19%(") |
| 완효성비료 | 수 도 | 단 한 번(18-12-13) | 11,600 | 38%(보조) |
| | | 하 이 파 | 15,570 | - |
| | 전 작 | UF 복비 | 9,000 | 38%(보조) |
| | 골프장 | 하나로특호 | 16,100 | - |

나. 300평당 비료시용가격(벼 재배)

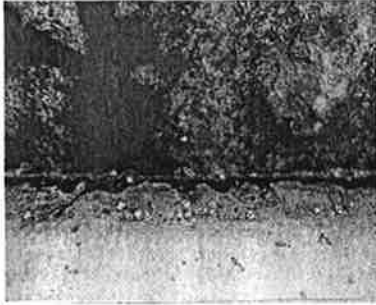
| 구분 | 비종 | 시용량 (kg/10a) | 성분량 (N-P-K, kg) | 가격(원) | 가격지수(%) |
|------|-----|-----------------|--------------------|--------|---------|
| 추천시비 | 단 비 | 41 | 11-4.5-5.7 | 12,850 | 100 |
| | 완효성 | 42 | 7.5-5-5.5 | 24,766 | 190 |
| 농가관행 | 단 비 | 80 | 20-8.5-11 | 20,500 | 100 |
| | 완효성 | 50 | 9-6-6.5 | 29,000 | 140 |

* 식물환경과 명예연구관 조용원씨 포장(완효성비료 7년연용)

* 농민들은 완효성비료의 효과는 인정하나 비료가격의 고가로 확대보급이 지연됨.

다. 용출조절기술 부족으로 다양한 패턴의 완효성비료 개발 미비

- 작물의 재배시기 및 양분 흡수패턴: 30일, 60일, 90일, 120일, 150일
라. 피복요소의 경우 피복물질의 잔류로 제2의 환경오염을 유발할 가능성이 있음.



< 피복물질의 잔류모습 >

마. 완효성비료에 대한 농민의 반응

- 1) 기존 시판 완효성비료의 용출이 재배조건에 따라 일정하지 않음.
 - 시설원예용으로 시용시 하우스내 고온에 의해 1~2개월이내 용출되어 추비를 하는 경우도 있음.
- 2) 단위포대당 가격이 비쌈 - 국가 보조금 지원 요망
 - 전체 비료 시용량은 완효성비료가 속효성비료에 비해 적어 비료대는 약간 비싼 편임
- 3) 속효성비료는 몇 번씩 추비를 하여 흡수량이 적어 염류집적이 심하고, 완효성비료 시용시 토양염류집적이 적음.
- 4) 과채류의 품질이 좋아 상품율이 높아짐.
- 5) 벼재배시 도열병과 문고병의 발생이 줄어들
 - 농약사용량 감소
- 6) 완효성비료 시용시 벼 도복이 되지 않거나 감소됨
- 7) 추비가 필요없고 수량이 증수됨

3. 개선방안

가. 저가의 완효성비료 개발

- 1) 국내기술 개발 완효성비료 재정지원(국가보조 38%)
 - 개발중인 회사 : 남해화학, 조비, 비왕, 풍농

- 2) 농림특정과제로 포항공과대학교, 성균관대학교, 영남대학교, 영남농업시험장 등이 공동개발중
 - 저가의 피복요소비료, 생분해성피복비료, 폐지유황비료 등을 개발중이며 현재 작물재배실험중임

나. 완효성비료 사용증가를 위한 정부의 적극적 홍보

- 1) 농업 경영방식의 전환과 경쟁력의 제고를 위한 영농규모의 확대에 따른 필요성
- 2) 농업인구 고령화에 의한 노동력 절감농법 절실
- 3) 환경오염 경감을 위한 친환경농법 실현
- 4) 완효성비료 시용기술 이용확대

적 요

1. 보리재배시 시제품의 토양용출 특성 및 전층시비효과

1년차 시험에서는 시제품이 개발되지 않아 기존에 시판중인 완효성비료에 대한 특성 및 효과를 분석 검토하여 2년차에 개발될 시제품과 특성비교의 지표로 삼고자 실험을 실시하였다.

시판 완효성비료로는 단한번복비, CDU복비, UF복비를 공시하여 포장에서 특성 및 효과를 보면 토양중 질소용출률은 C.D.U복비가 가장 빨랐으며 UF복비, 단한번(15-12-15)복비 순이었다.

월동 후 보리 생육상황은 초장에서 C.D.U복비가 가장 컸으며, 경수는 관행이 가장 많았고, 보리수량은 관행을 기준으로 C.D.U복비는 5%감수되었으나 유의성은 없었으며, 단한번은 18%, U.F복비는 14% 감수하였다. 노지 동작물인 보리재배시 저온으로 완효성비료의 용출이 지연되어 관행에 비해 생육 및 수량이 전체적으로 감수되었다.

2년차 보리재배시 개발된 완효성비료 시제품의 전층시비시 토양중 비료용출은 초기용출이 매우 지연되었으며 월동후 지온상승과 더불어 용출이 증가했으나 합성비료인 UF복비에 비해 시제품의 용출이 적었다. 보리의 생육은 비료용출 지연으로 인하여 완효성구들의 생육이 속효성비료인 관행구보다 부진하였으며 시제품의 생육이 UF복비보다 다소 부진하였다. 보리의 수량은 관행에 비하여 기존 완효성비료뿐 아니라 시제품도 80%수준을 보임으로서 노지 동작물인 보리재배시 완효성비료의 시용은 저온에 의한 용출지연으로 좋은 효과를 거두지 못하였다.

2. 벼 재배시 시제품의 특성 및 전층시비효과

2년차 시제품은 Latex 합성수지로 코팅된 완효성비료 시제품 2종으로서 토양용출 특성은 기존의 수도용 피복요소인 조비의 단한번복비에 사용된 LCU에 비하여 초기에 많은 질소성분이 용출되었다. 벼의 초기생육은 관행구가 LCU나 시제품에 비하여 좋았으나, 유수형성기이후에는 시제품의 생육이 관행보다 좋아졌다. 벼의 생육은 최고분얼기에 관행과 LCU구에 비해 시제품의 경수가 많

았으며 엽색 또한 짙었다. 그러나 생육이 진행될수록 LCU구는 질소용출이 증가하여 생육이 회복되었으며 시제품구는 초기에 용출이 많았기 때문에 후기생육이 다소 부진하였다. 관행구의 시비질소이용률은 22.5%였으며 LCU는 49.8%, 그리고 시제품은 36.5%로 LCU구에 비해 시비질소이용률이 70%수준으로 이용률이 낮았다. 수량에 있어서 통계적 유의성은 인정되지 않았지만 관행구 대비 LCU는 4% 증수되었으며 시제품구는 관행대비 98%로서 LCU에 비하여 6% 감소하였다.

3년차 벼 재배시험에 사용한 시제품은 2종류로서 2년차에서 사용한 Latex를 보완한 시제품과 생분해성 천연수지로 코팅된 시제품을 포장조건에서 전충시비법으로 그 효과를 검정하였다.

본답에서의 초기생육은 질소용출이 빠른 Latex coating비료와 생분해성고분자비료의 생육이 비교적 양호하였으며, 그 중 Latex coating비료의 생육이 출수기까지 좋았으나 관행이나 LCU에 비해 유효경의 비율이 낮았다. 토양에서 시제품의 용출은 LCU에 비하여 전체적으로 용출이 빨랐으며 그중 생분해성고분자 피복요소가 Latex수지 피복요소보다 빨랐다. 벼의 수량은 Latex수지 피복요소가 98%, 생분해성고분자가 93%로 관행보다 낮았으며 LCU는 6% 증수되었다. 따라서 2종의 시제품은 포장에서 초기 질소용출량이 다소 많아 벼의 수량이 감소하였으므로 이를 보완할 수 있는 코팅기술이 보완되어야 할 것으로 판단되었다.

3. 시제품의 육묘상자 전량시비 효과

시제품의 육묘상자 전량시비법은 1차 2종, 2차 4종의 시료에 대해서 시험을 하였는데 Latex coating비료는 초기질소용출량이 다소 많아 발아는 일부하였으나 성묘가 되지 못하였고, 생분해성고분자는 어린모 육묘기간중 전량용출되어 농도장애로 인해 발아가 되지 않았으며, 관행의 성묘율은 75.6%였으며 LCU는 67.6%였다.

2차시료는 Latex수지 4종중 PA8-1은 어린모가 발아하지 못했으며 PA8-2 규는 48.6%, PA8-2W는 69.7% 그리고 PA9-1규는 48.1%의 성묘율을 나타내어 PA8-2W의 용출이 가장 지연되어 육묘상자전량시비에서 농도장애없이 정상

적으로 어린모가 생육하였다. 따라서 육묘상자 전량시비시 PA8-2W의 용출 패턴은 본답에서 후기까지 지속적인 질소성분의 용출이 가능할 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. Sadao Shoji, Ambrosio T. Gandaza. Controlled release fertilizers with polyolefin resin coating
2. 川田信一郎, 丸山幸夫, 副島増夫. 1977. 水稻における根群の形態形成について, とくに
3. 窒素施肥量を變更した場合の一例. 日作紀 46 : p 193~198
4. 庄子貞雄. 1995. 新農法への挑戦-生産・資源・環境との調和. pp348
5. Sadao Shoji, A. T. Gandeza, and K. Kimura. 1991. Simulation of crop response polyolefin -coated urea. Nitrogen uptake by dent corn. Soil Sci. Soc. Am. J. 55. p1468~1473.
6. 川田信一郎, 丸山幸夫, 副島増夫. 1977. 水稻における根群の形態形成について, どくに
7. 窒素施肥量を變更した場合の一例. 日作紀 46 : p 193~198
8. 최진룡, 이석순. 1995. 持續農業體系에서 作物生産의 原理와 實際. 環境保全形 低에너지 要求 農業技術開發戰略 심포지움. p11. 嶺南農業試驗場
9. 庄子貞雄. 1995. 新農法への排戦-生産・資源・環境との調和. pp348
10. 金田吉弘, 栗崎弘利, 村井隆. 1994. 肥効調節型肥料お用いた育苗箱 全量施肥による水稻不耕起 移植栽培. 日本土壤肥料學會誌. 第65卷 第4号. p385~391
11. 구연충, 김동진. 1989. 작물시험장 시험연구보고서(수도편) : p665~673
12. 農村振興廳. 1995. 農事試驗研究調查基準
13. 農業技術研究所. 1988. 土壤化學分析法.
14. 朴慶培, 金旼兌. 1995. 育苗床土에 混入한 被服尿素가 벼 苗素質 및 生育에 미치는 影響. 한토비지. 제28권1호. p83~87
15. 柳喆鉉, 申福雨, 李相馥, 丁智鎬, 韓相秀, 金成朝. 1997. 벼 무논골뿌린 栽培時 Latex입힌 요소의 施用이 窒素利用과 收量에 미치는 影響.

p114~121

16. Sadao Shoji, A. T. Gandeza. 1992. Controlled release fertilizers with polyolefin resin coating. pp92.
17. Sadao Shoji, A. T. Gandeza, and K. Kimura. 1991. Simulation of crop response polyolefin -coated urea. Nitrogen uptake by dent corn. Soil Sci. Soc. Am. J. 55. p1468~1473.
18. 신기호. 1982. 기계이앙재배의 시비량 및 시비방법. 경남농진원 시험연구보고서. p489~496
19. 양운호, 김진영. 1996. 작물시험장 시험연구보고서(수도편). p539~558
20. 鷺尾養. 1993 日本에 있어서 水稻直播栽培의 現況과 今後의 問題 및 普及 展望, '93直播栽培研究(湖南農試) : 1-27
21. 柳喆鉉, 申福雨, 李相馥, 丁智鎬, 韓相秀, 金成朝. 1997. 벼 무논골뿌림栽培時 Latex입힌 요소의 施用이 窒素利用과 收量에 미치는 影響. p114~121
22. 庄子貞雄. (1995). 新農法への排戦 -生産・資源・環境との調和. 博友社. p.59~95.
23. 金永一. (1985). 肥料分析法解説. 中央文化社. p. 21~195.
24. 박기도, 박경배, 이재생, 박창영, 전원태. 1998. 벼 무경운 기계이앙재배 시 피복요소 상토혼입효과. 농시논문 Vol 40, No. 1. P 18~22
25. 비료연감. 1999. 한국비료공업협회

여 백

제 6 장 폐지-유황composite에 의한 완효 요소비료 개발

제 1 절 서 론

1 연구개발의 배경

가. 연구개발의 필요성

우리 나라 농업이 우루과이라운드를 비롯한 국제적인 농산물시장 개방 압력에 대처하며 동시에 국제적 경쟁력을 갖춘 농업의 현대화 및 선진화를 위하여, 현재 우리 나라 농업이 지니고 있는 문제점을 해결할 수 있는 새로운 농업기술의 개발은 시급히 이루어져야 한다고 본다.

친환경농업을 위한 우리 나라의 새로운 농업기술 개발 가운데 완효성비료 개발도 매우 중요한 개발사업으로서 여기 제안하는 연구사업은 지금까지 국내외적으로 개발된 어떤 완효성비료 제조기술보다 탁월하며 실용화할 수 있는 기술이기에 연구개발코져 하는 바이다

1) 기술적 측면

우리 나라 뿐 만 아니라 전세계적으로 완효성을 지닌 비료의 기술개발은 오늘날 무한한 국가간 경쟁속에서 살아남아야 하는 우리나라 농업이 필연적으로 개발하여야 하는 기술 가운데 하나이다. 여기서 비료의 완효성 (slow release)이란 1회의 시비로 2회 또는 그 이상의 시비효과가 나타나는 성질을 뜻함은 주지의 사실이다.

비료성분의 지속적인 공급방법의 하나로 완효성 비료의 개발에 대한 인식은 19세기 중반부터 지금까지 계속되고 있으며, 특히 작물에 다량으로 요구되면서 용탈 및 탈질에 의한 손실이 많은 질소질 비료에 대한 완효성 비료로서 화학적인 방법으로 저가의 요소와 알데히드를 축합하여 수용성이

낮은 완효성 질소비료의 개발을 시작으로 지금도 진행되고 있는 상태이다. 그외 고가의 고분자 물질을 피복제로 사용하는 기술등이 많이 개발되어 왔으나, 이러한 제품들이 값이 비싸다는 점과 제품의 완효성 자체가 아직 만족할 만한 수준에 이르지 못함이 또한 널리 인식되고 있는 형편이다.

본 연구에서는 이러한 문제점들을 비롯한 여러가지 문제점들 예를 들어 경제성, 효용성 및 실용성 등을 고려하여 이들 모든 문제점들을 될 수 있는대로 가장 많이 개선시키는 방법으로서의 기술을 개발하고자 한다.

2) 경제·산업적 측면

우리 나라의 경우 점점 감소해가는 농촌 노동력과 상승하는 인건비 그리고 우루과이라운드에 의한 농산물시장의 개방 압력으로 매우 어려운 우리나라 농촌의 실정으로 볼 때 본 기술을 산업화하여 실용화하는 경우 농촌 일손의 절감에 따르는 인건비의 절약과 수량성 증대로 농촌경제에 매우 도움이 되어 농민 개인의 농업 생산성 뿐 만 아니라 우리나라 전체 농업생산성의 향상에 크게 기여하리라 기대한다.

3) 사회·문화적 측면

화학공업을 비롯한 각종 공업의 급진적 발달에 의한 자연환경의 파괴와 인구증가에 의해 파생되는 자연환경의 오염은 이미 오염수위를 넘어 위기 수준에 이른 것이 오늘날 우리나라의 현실이다. 한편 화학공업의 한 분야인 농화학 분야 가운데, 특히 비료 및 농약의 사용은 앞의 “경제적 측면”에서 밝힌 바와 같이 농산물시장 개방의 압력에 대처하기 위한 한 수단으로 단위면적당 농산물의 생산성을 증대시키기 위한 과다의 사용은 결과적으로 농촌환경의 오염을 초래하고 있는 우리나라의 또다른 현실이다. 이러한 우리나라 농촌현실에, 본 연구의 결과를 실용화하여 사용하는 경우 어느 정도인지는 현재로서는 측정할 수 없으나 비료의 과다 사용으로 인해 생겨나는 환경오염 및 환경파괴는 많이 감소될것이다.

나. 국내·외 관련기술의 현황과 문제점

1) 국 내

속효성 질소비료의 국내 생산화에 따라 국내의 자급자족에 큰 공헌을 하여왔으나, 속효성 질소비료만의 공급과 일반 수요자들의 완효성 비료의 잇점에 대한 인식부족으로 완효성 비료에 대한 수요가 별로 없었다. 또한 일부 수입 시판되는 완효성 비료의 가격이 비싸기 때문에 타성적으로 속효성 질소비료에 의존하고 있다. 지금까지 국내 완효성 비료의 기술개발 성향은 여러 요인에 의해 극히 한정되어 있다. 국내에서의 연구개발 성향은 새로운 비료의 개발과 같은 기초 연구보다는 선진국에서 기술개발하여 온 기초 연구를 바탕으로 수요가 많고 생산비용이 적은 요소-알데히드 축합계 완효성 비료의 국산화에 치중하는 생산 공정 개발에 힘써왔다. 그러나 이 분야에 대한 국내연구는 체계적이지 못하였고, 일부 품목에 대하여서는 국내 생산의 단계에 있거나 해외 기술도입에 의하여 고가로 판매하고 있는 실정이다. 따라서 국내 자체의 연구개발에 의하여 생산함으로써 원가절감에 따른 수요 창출에 본 연구 개발의 의의가 있다고 본다.

합성에 의한 완효성 질소비료가 아닌 즉 피복에 의한 완효성 질소 비료와 관련된 연구결과로 대한민국 특허공고 제 93-4034호는 비료나 농약 등의 유효성분 방출을 조절하기 위한 방법으로 폴리하이드록시 중합체와 borate 화합물의 보호피막 효과를 기술하고 있으나 잔류물질이 분해되지 않고 그대로 자연환경에 방치되는 결점을 가지고 있다.

대한민국 특허공고 제 93-2952호 및 동 제 94-1117호는 유효성분(비료, 농약등)을 감싸는 마이크로 캡슐에 대해 기술하고 있으나 비료, 농약 등의 완효성 효과는 어느 정도 나타나지만 여전히 마이크로 캡슐 자체가 자연환경 속에서의 분해가 늦어 비료 및 농약의 완효성을 위한 보호제나 보호방법에 여전히 문제를 남기고 있는 기술이다.

대한민국 특허공고 제 95-2845호는 흑요암을 소성 가공한 입상 발포제, 고효성의 제초제 농약을 paraffin wax로 coating시킨 중간제제를 혼합

하여 사용하는 기술을 제시하여, 그 유효성분이 수중에서 지속적으로 완효성을 지니는 효과는 있으나, 흑요암 자체가 비중이 크기 때문에 제제의 중량이 커져 취급 및 살포시 지대한 노동력을 필요로 하며 또한 paraffin wax가 물에 불용으로 남아있는 등의 결점을 지니고 있는 기술이다.

2) 국 외

한편 국외활동의 경우, 피복에 의한 완효성 비료의 제조는 미국 특허 제 4,110,431호의 폴리비닐알콜(PVA)페이스트를 borate와 반응 응집시켜, 역시 마이크로 캡슐을 형성시킬 때 비료 및 농약을 캡슐내에 내재시키는 기술이나, 또는 프랑스 특허 제 1,304,891호의 폴리비닐알코올(PVA)-염료유액을 무기황산염으로 처리, 응집시켜 역시 마이크로 캡슐 속으로 비료 및 농약의 성분을 투입시켜 이 마이크로 캡슐의 수용성을 응용한 유효성분의 완효성을 증대시키는 기술 역시 폴리비닐알콜과 borate등의 응집제의 가격이 고가이며 또한 완벽하게 지속적 완효성을 지니지 못한 관계로 특수한 경우를 제외하고는 실용화하지 못한 상태이다.

미국 특허 제 4,098,933은 Polyurethane의 수용성을 이용한 위의 언급한 방법과 유사한 방법에 의한 완효성화를 목적으로 하는 기술이나, 역시 미국특허 4,076,661의 Polyvinylpyrrolidone(PVP)의 수용성을 이용한 똑같은 목적을 위한 기술 모두 현재까지 사용하는 고분자 물질의 가격이 여전히 고가이며 여기에 제조한 제품의 지속적 완효성도 만족할 정도의 수준에 이르지 못하여 결국 특수한 목적의 특수한 경우를 제외하고는 실용화 및 산업화에 이르지 못한 실정이다.

다. 앞으로 전망

국내에서의 이러한 완효성 비료개발 기술은 첫째, 우루과이라운드등으로 인한 농산물 개방압력에 대처함과 동시에 점점 열악해가는 우리나라 농업 및 농촌현실의 현장애로 측면에서 매우 귀중한 해결점이 될 것이며 둘째,

완효성 비료의 국내생산에 따른 저가공급으로 공급의 원활함과 안정적 공급으로 완효성 비료에 대한 수요가 급증할 것으로 보인다.

라. 기술도입의 타당성

외국에서 이러한 방법에 의한 기술개발은 거의 없는 상태이므로 외국의 기술도입은 불가능하다.

2 연구개발의 목적과 범위

가. 연구개발의 목적과 범위

본 연구개발의 최종목표는 단위면적당 생산성을 증대시키기 위해 반복과다한 비료 및 농약의 살포로 야기되는 농촌 황폐화의 개선과 더불어 노동력을 절감하여 농촌소득의 증대에 기여함으로써 결국 우루과이라운드등 농산물 시장개방 압력에 따른 농산물의 가격경쟁력을 개선하여 우리나라 농업발전에 기여할 목적으로 폐자원의 일종인 폐신문용지를 비롯한 폐지와 액체 유허화합물을 사용하여 요소비료의 어떤 완효성(slow release)제제보다 더 정확한 완효성을 지니게 하는 중간매체(보호제와 보호피막제)를 개발함이 본 연구개발의 최종목표이다.

나. 연구개발의 목표와 내용

| 년도 | 연구개발목표 | 연구개발 내용 및 범위 |
|----|---|--|
| 1차 | <ul style="list-style-type: none"> ○ 폐지섬유(신문용지)의 고분자수산기(OH)에 수용성 요소비료의 흡착방법 개발 (연구책임자: 이병근) | <ul style="list-style-type: none"> ○ 폐지섬유(신문용지)를 matrix로 사용하기 위한 脫잉크등의 가공처리 ○ 폐지셀룰로오스에 요소의 흡착구조구명 ○ 요소비료가 흡착된 폐지 셀룰로오즈의 성형(Fiberboard형) ○ 요소비료 - Fiberboard의 액체유황 피복(liquid sulfur compound coating) |
| | <ul style="list-style-type: none"> ○ 시제품의 이화학적 특성 구명 (연구책임자: 김복진) | <ul style="list-style-type: none"> ○ 원료의 화학적 조성분석 ○ 제품의 이화학적 특성분석 ○ 시제품의 수증용출량조사 |

| 년도 | 연구개발목표 | 연구개발 내용 및 범위 |
|----|---|--|
| 2차 | <ul style="list-style-type: none"> ○ Bench top scale의 완료성 요소비료 피복 granule의 제조 (연구책임자: 이병근) | <ul style="list-style-type: none"> ○ Bench top scale의 요소비료가 흡착된 폐지섬유-요소수지-유황composites granule 제조 ○ Bench top scale에 의해 제조한 폐지섬유-요소수지-유황composites granule의 물리적 제성질 구명 |
| | <ul style="list-style-type: none"> ○ 시제품의 완료도 구명 (연구책임자: 김복진) | <ul style="list-style-type: none"> ○ 시제품의 화학적 특성 및 물리적 특성조사 (흡습성, caking정도 등) ○ 수중 및 토성별(사양토, 식양토) 양분이동 변화 |
| 3차 | <ul style="list-style-type: none"> ○ Pilot plant scale을 위한 기초자료 조사 (연구책임자: 이병근) | <ul style="list-style-type: none"> ○ Bench top scale의 결과 나타난 현상의 보완 및 수정 ○ 작물 재배 시험, 토양 및 물에 적용시험결과와 환경영향평가를 토대로한 Pilot plant scale의 제품 제조를 위한 기초자료 확립 |
| | <ul style="list-style-type: none"> ○ 제품의 작물효율성 구명 (연구책임자: 김복진) | <ul style="list-style-type: none"> ○ 제품의 작물 양분이용을 조사 ○ 제품이 토양의 이화학성에 미치는 영향 조사 ○ 제품의 사용기술 검토 |

제 2 절 폐지-유황 Composites에 의한 완효

요소 비료 제조

1. 서 설

세계 무역 기구(World Trade Organization) 체제하에서 우리 나라는 국
가간 무한 경쟁 시대에 직면해 있으며, 우리의 농업 역시 예외가 아니다.
즉 농업도 국제 경쟁력 없이는 살아 남을 수 없게된 것이다.

또한 최근 친환경농업의 필요성이 어느 때보다 강조되고 있으며, 농촌
노동력의 고령화 부녀화로 양·질적저하로 인한 농촌 노동력의 생력화가
절실히 요구되고 있다. 이에 기존 화학비료의 용탈 및 유실에 따른 시비
효율의 감소와 환경오염의 문제를 해결할 수 있는 완효성비료의 개발이 절
실히 요구된다. 완효성비료는 모든 성분에 대해서 생각할 수 있는데 실제
적으로 그 효과가 있는 것은 질소이고, 완효성 질소비료의 연구가 가장 활
발이 연구되고 있다.

우리 나라 농경지의 대부분은 화강암과 화강편마암으로부터 유래된 토양
으로 이루어져 있는데 이들 모암으로부터 생성된 토양은 양분의 보유력이
약하여 관개용수의 손실이 크고 양분의 용탈이 심하다. 따라서 질소성분은
토양에 스며들고, 강, 호수, 지하수 등에 유실되어 토양과 수질오염의 원
인이 되고 있다.

완효성 비료 개발의 필요성은 19세기부터 제시되었으나 산업화의 시초는
1946년 완효성 질소비료인 Ureaform[®]이 미국에서 합성되면서 부터이며
1955년 이후에 미국, 독일 및 일본에서 상품화되었다. 우리 나라의 완효
성질소비료 개발연구는 Sulfur Coated Urea(SCU)가 처음으로 이는 1970년
미국 Tennessee Valley Authority(TVA)에서 제품 2종을 도입하면서 시작되
었으며 현재까지 지속적으로 연구되고 있다.

현재까지 국내 완효성비료의 기술개발 성향은 새로운 비료의 개발과 같

은 기초연구보다는 선진국에서 개발하여온 기초연구를 바탕으로 수요가 많고 생산비용이 적은 요소-알데히드 축합계 완효성 비료의 국산화에 치중하는 생산공정 개발에 힘써왔다. 일부 품목에 대해서는 국내 생산의 단계에 있거나 해외 기술도입에 따른 원가 상승으로 비싼 가격으로 판매되고 있다. 1998년 농림부 통계자료에 따르면 요소비료 평균 판매 가격은 5,300원/20kg이고 완효성 비료의 평균 판매가격은 11,600원/20kg으로서 완효성 비료의 가격이 요소비료에 비해 2배 이상 고가로 판매되고 있다. 이와 같이 국내 완효성 비료는 기술도입에 따른 비싼 가격, 비료 피복에 사용된 고분자물질의 잔류 등의 문제를 안고 있다. 그래서 폐지와 생분해성 고분자인 전분, 요소수지를 이용한 완효성 비료가 개발된다면 국내 비료 산업이 안고 있는 경제적, 환경적 문제 해결에 결정적인 역할을 할 것이다.

2. 재료 및 방법

가. 공시재료

1) 폐지섬유

본 실험에 사용된 폐지섬유는 일반 신문용지로서 탈묵, 세척, 건조, 분쇄 과정을 거쳐 질소질 비료인 요소의 함침제로 사용하였다.

2) 시약

본 실험에 사용된 비료성분은 질소성분으로 요소를 주로 사용하였으며 비료성분이 함유된 granule의 피복재로 유헥과 요소수지를 사용하였다.

3) 사용기기

비료성분의 함침제인 폐지섬유의 해리와 탈묵은 (주)대일기공에서 제작한 Hollander beater를 사용하였으며, 시료의 건조는 열풍순환식 Mechanical drying oven을 사용하였다. 요소와 섬유의 분쇄는 Thomas-Wiley laboratory mill을 이용하였으며 비료의 성형 기기는 본 실험실에서 고안, 제작한 직선기

와 제한기를 사용하였으며 요소수지 및 유허의 피복은 본 연구실에서 고안, (주)동남공업에서 제작한 pan coater를 사용하였다. 질소성분 분석은 국제 gg ENG.의 kjeldahl 분해·중류 장치를 사용하였다. 폐지섬유에 요소의 함침상태, 요소수지 및 유허의 피복상태는 Hitachi사의 S-4100 Scanning Electron Microscope (SEM)을 이용하여 관찰하였다.

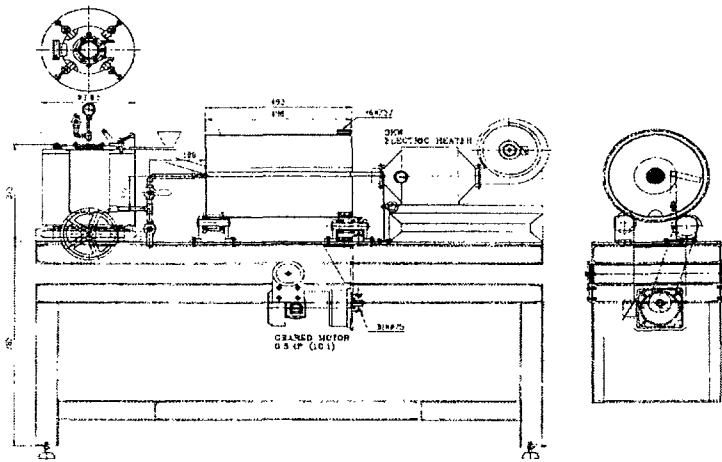


Fig. 1. Schematic blue print diagram of UF pan coater.

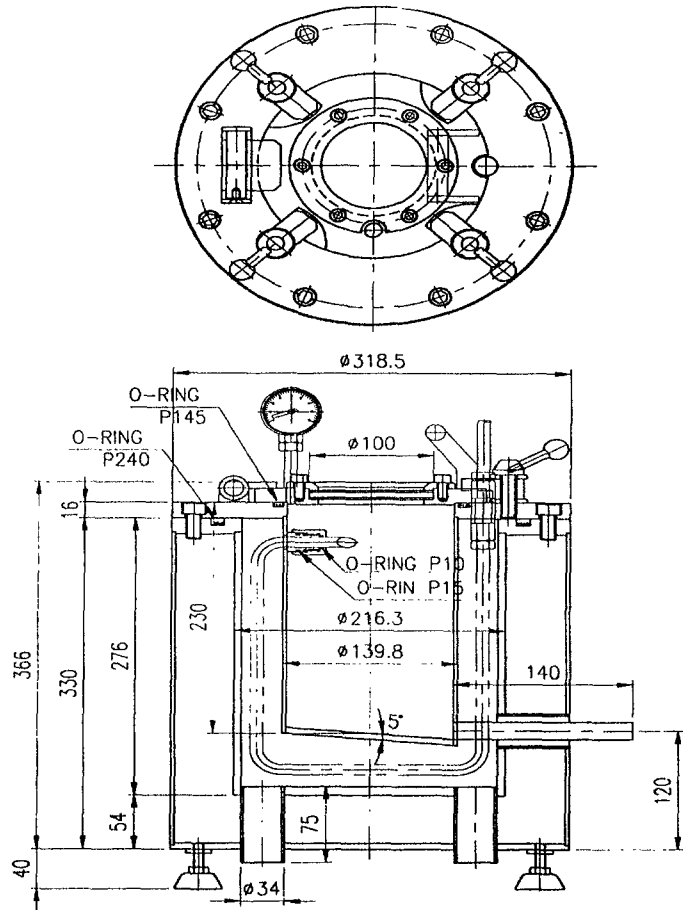


Fig. 2. Schematic blue print diagram of melting tank part of manufactured sulfur pan coater.

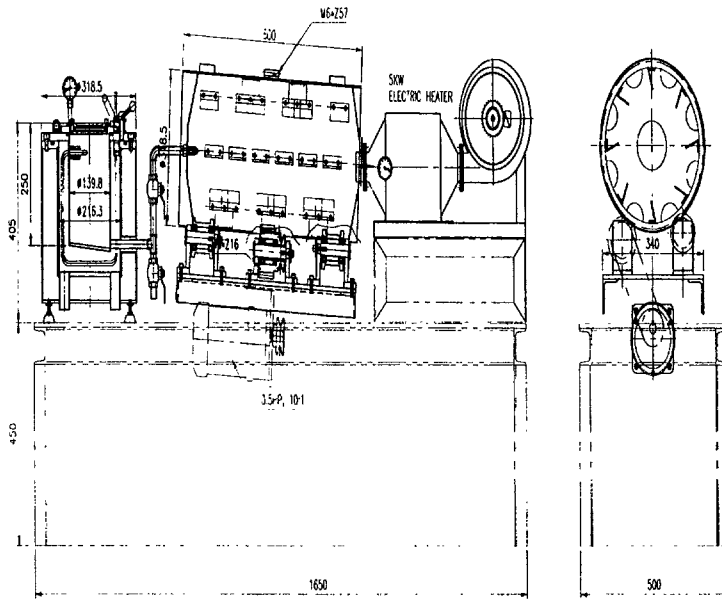
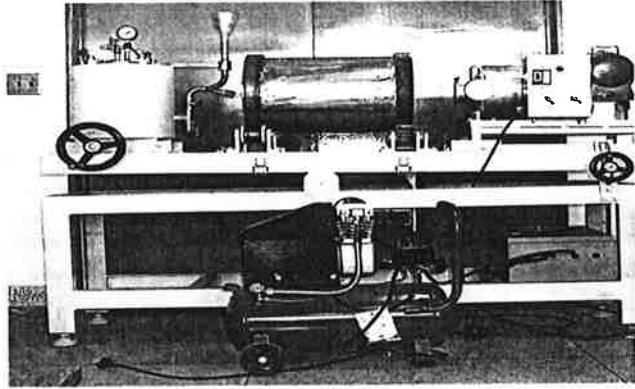
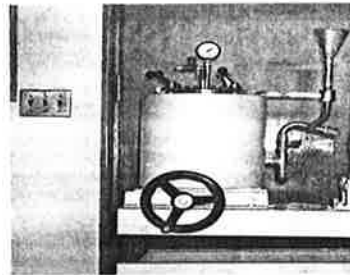
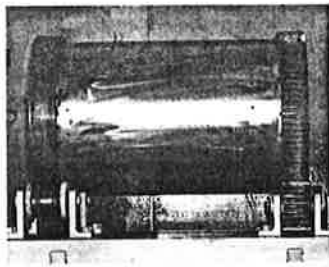


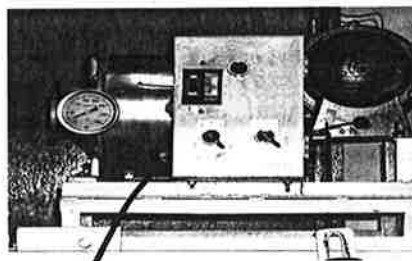
Fig. 3. Overall schematic blue print diagram of sulfur pan coater



UF Spray coater



① Drum : UF(요소수지)피복 및 건조 ② UF melting tank : UF 저장고



③ Drum dryer part : 송풍장치

Photo. 1. Photograph of manufactured UF pan coater.

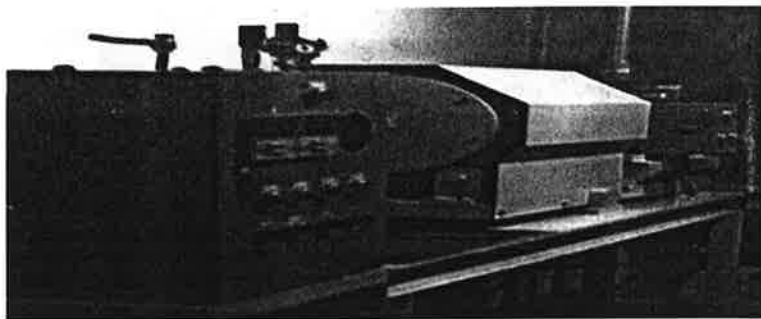


① Control panel ② Sulfur melting tank ③ Drum dryer part

① Control panel : 유황용융온도, 노즐온도, drum회전속도 및 분사압력 자동 제어

② Sulfur melting tank : 유황저장tank

③ Drum dryer part : 유황피복 및 건조작업



Pan granulator(Spray coater)

Photo. 2. Photograph of manufactured sulfur pan coater.

나. 실험방법

1) 폐지탈묵

함침제인 폐지섬유를 제조하기 위해 온도 50℃의 탈묵용수에 중성조건으로 세제를 첨가하고, 기건 중량의 폐지를 탈묵용수가 채워진 Hollander beater에 투입하여 지료 농도를 2%로 조정하여 다음 10분간 고해하였다. 탈묵 후 지료를 채취하여 섬유로부터 박리된 잉크와 이물질을 제거하기 위하여 200mesh wire로 탈수, 냉수 세척하였다. 지료의 건조는 열풍순환식 Mechanical drying oven을 사용 65±5℃로 3시간 건조하였다. 건조된 지료의 분쇄는 Thomas-Wiley laboratory mill의 1mm wire를 이용 분쇄하였다.

2) 요소비료 함침과 성형

분쇄된 폐지섬유에 비료성분을 함침시키기 위해 과포화된 요소를 해리된 섬유에 투입한 다음 corn starch resin을 혼합, 요소가 균일하게 분산되도록 하기 위해 3분간 교반 하였다. 비료성분이 함침된 시료를 granule로 성형하기 위하여 본 실험실에서 제작한 직선기와 제환기로 지름 4~5mm의 형태의 환형으로 성형하였다.

3) UF(요소수지) 피복

Granule로 성형된 시료에 (주)비왕산업에서 제조된 요소수지를 혼합한 다음 고르게 분산시키기 위하여 3분간 교반하였다. 요소수지 사용량은 1회 granule 무게비율로 10%로 고정하였다. 요소수지 경화촉진제로 28% 염화암모늄용액을 요소수지의 고형분함량 1/10비율로 사용하였다. 피복된 시료의 건조는 열풍순환식 건조기에서 100±3℃으로 3시간 건조하였다.

요소수지 피복은 본 실험실에서 설계, (주)동남공업에서 제조된 pan granulator로 피복하였다. 시제품의 요소수지 피복조건은 표 1과 같이 tank, 노즐, drum내 온도는 상온을 유지하고, drum 회전속도 25rpm, 분사 압력 5kgf/cm², 분사량은 시제품 건물중의 1%이었다.

Table 1. UF resin coating condition.

| Melting tank temp. (°C) | Ventilator temp. (°C) | Drum dryer (r. p. m.) | Spray pressure (kgf/cm ²) | Drum inside temp. (°C) | Spray amount (%/dry wt.) |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------------|------------------------|--------------------------|
| 상온 | 상온 | 25 | 5 | 상온 | 1 |

4) 유황피복

유황피복은 본 실험실에서 설계, (주)동남공업에서 제조된 pan granulator로 피복하였다. 유황 피복조건으로 표2와 같다. 시제품의 유황 피복조건은 유황용융온도 140±3, 노즐온도 145±3, drum 회전속도 35rpm, 분사압력 5kgf/cm², drum내 온도 85±5, 분사시간 5분이었다.

Table 2. Sulfur coating condition.

| Melting tank temp. (°C) | Ventilator temp. (°C) | Drum dryer (r. p. m.) | Spray pressure (kgf/cm ²) | Drum inside temp. (°C) | Spray time (min.) |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------------|------------------------|-------------------|
| 140±3 | 145±3 | 35 | 5 | 85±5 | 5 |

5) 시제품, 수중 질소용출량 분석

시제품의 화학적 성분 분석은 전질소는 kjeldahl법, 황은 중량법으로 측정하였고, 중금속(As, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn)은 ICP(Varian Liberty-Series II, Australia)로 측정하였다. 수중질소용출량은 500ml 플

라스틱병에 시료 10g을 넣고, 증류수 300ml를 가한 후 마개를 막고 30℃의 항온조에 보관한 후 여과하여 비료분석법에 준하여 전질소를 kjeldahl법으로 측정하였다.

6) 경도, 흡습성

시제품을 토양경도계(Push-corn, Daiki)를 이용하여 측정하였다. 흡습성은 완효성비료를 growth chamber에서 온도 30℃, 상대습도 75%, 95%에서 3, 6, 12, 24, 48, 72시간후에 무게 증가량을 측정하였다.

7) 피복 및 충전상태

제조된 시료의 비효성분 충전상태와 유황 피복 상태는 Scanning Electron Microscope(SEM)을 사용하였으며, 배율은 30-4000배 범위에서 촬영하였다.

8) 제조공정

가) 판형 시제품의 제조공정

판형 제조공정과 형태는 그림 4와 같다.

나) 환형 시제품의 제조공정

판형 제조공정과 형태는 그림 5와 같다.

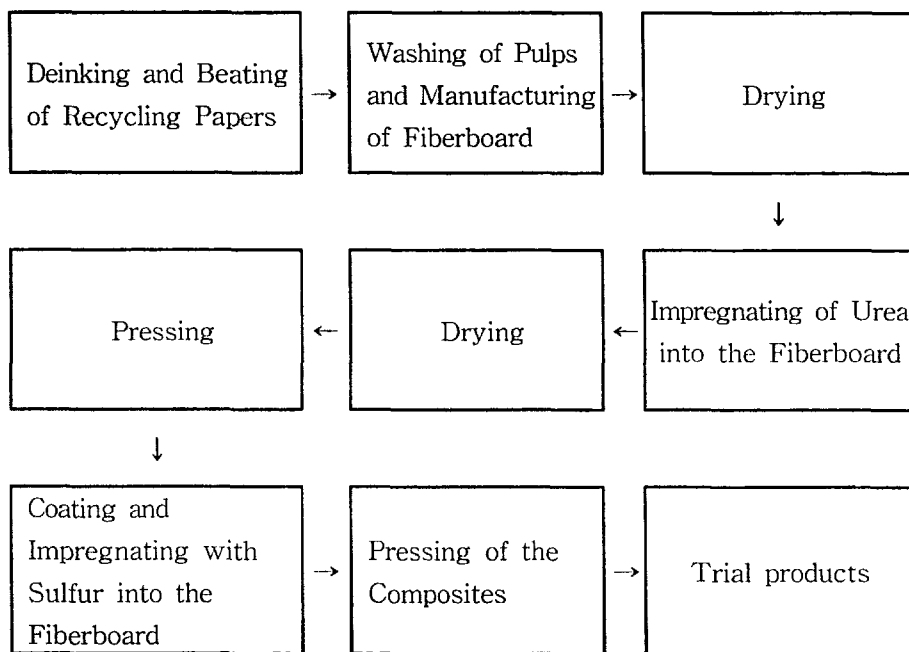
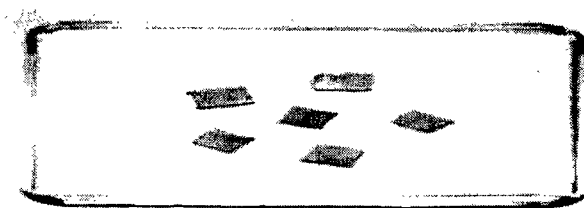


Fig. 4. Scheme of urea impregnated, sulfur based composites manufactured for slow released fertilizer.



판형 시제품

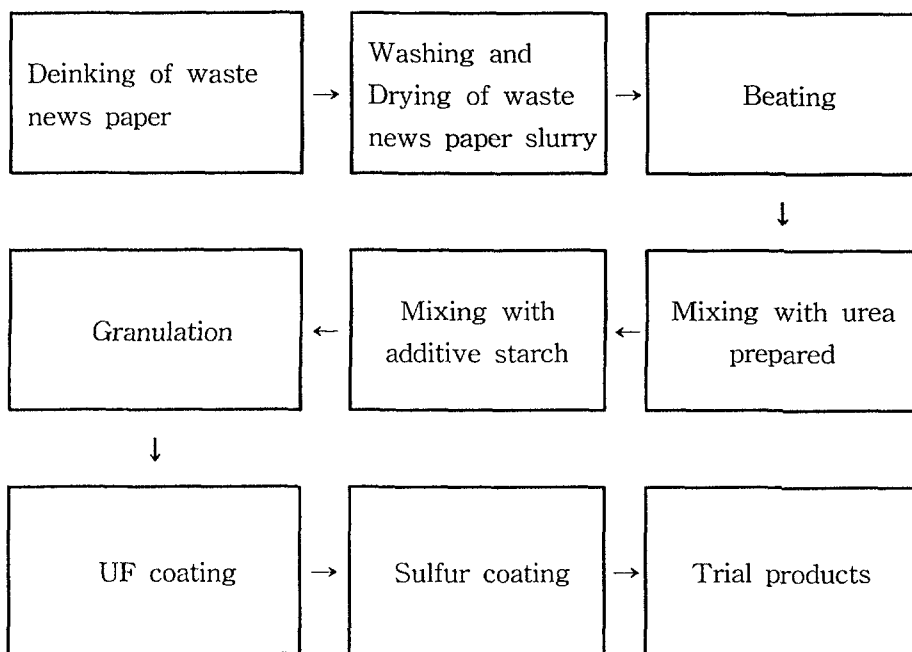
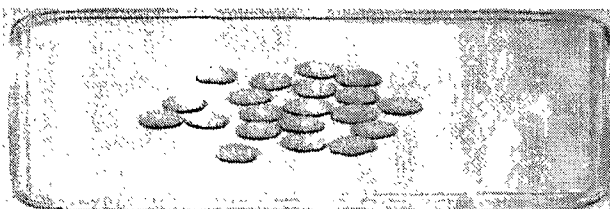


Fig. 5. Scheme of urea impregnated, sulfur coated granular, composites to manufacture slow released fertilizer.



환경 시제품

3. 결과 및 고찰

가. 시제품의 성분별 함량, 화학적 조성비율

시제품의 성분별 함량은 표 3과 같다. 분해성 고분자인 폐지를 요소의 함침제로 5.5%사용하였으며, 점결제 및 성형 보조제로 전분을 6.5%사용하였다. 시제품의 피복에 사용된 요소수지의 양은 1.0%로서, 유황 피복을 보다 원활히 하기 위해 소량 사용하였으며 경화촉진제인 염화암모늄을 첨가하여 사용하였다. 유황의 피복량은 시제품 전체 무게의 38.0%로서 시제품의 질소 함량에 결정적 역할을 하고 있다. 시제품의 화학적 조성비율은 질소 23%, 유황 38%이었으며, 유해성분들 중에 비소와 카드뮴은 검출되지 않았으나, 크롬 0.96, 구리 14.24, 납 0.67 및 아연 3.3ppm이 검출되었지만 농림부고시 비료공정규격보다는 현저히 낮은 함량이었다.

Table 3. The components of slow-released urea fertilizer and ingredients percentage ratio.

| Material | Contents(%) |
|-----------------|-------------|
| Urea | 49.0 |
| Waste fiber | 5.5 |
| U.F. (UF resin) | 1.0 |
| Starch | 6.5 |
| Sulfur | 38.0 |
| Total | 100.0 |

Table 4. Chemical composition of trial products(SRF)

| N | S | As | Cd | Cr | Cu | Pb | Zn |
|------|------|------------------|----|------|-------|------|-----|
| % | | ppm | | | | | |
| 23.0 | 38.0 | ND ^{1/} | ND | 0.96 | 14.24 | 0.67 | 3.3 |

* 1/ ; None detect.

나. 폐지섬유의 요소, 유황 피복 및 충전상태

폐지섬유를 주사전자현미경(SEM)으로 500배율과 4000배율로 촬영한 사진은 사진 3과 같다. 섬유소들의 모습과 lumen이 관찰된다.

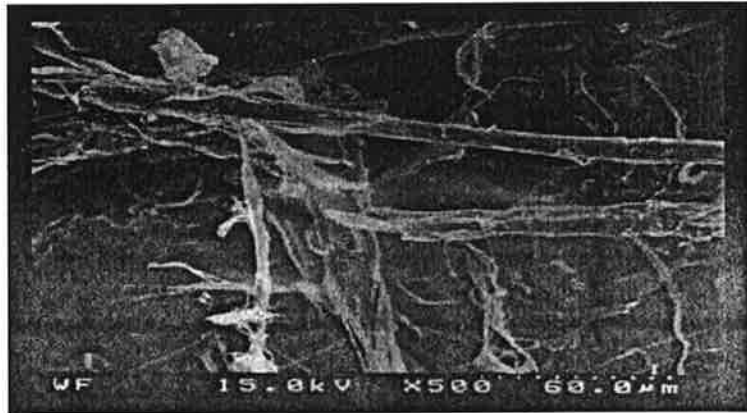


Photo. 3. Structures of waste paper fiber taken by scanning electron microscope(SEM). (upper : $\times 500$, down : $\times 4,000$)

폐지섬유에 요소비료를 함침하여 주사전자현미경(SEM)으로 각각 500과 4,000배율로 촬영한 사진은 사진 4와 같다. 사진에서 보는 바와 같이 폐지 섬유에 요소가 함침된 모습이 관찰된다.

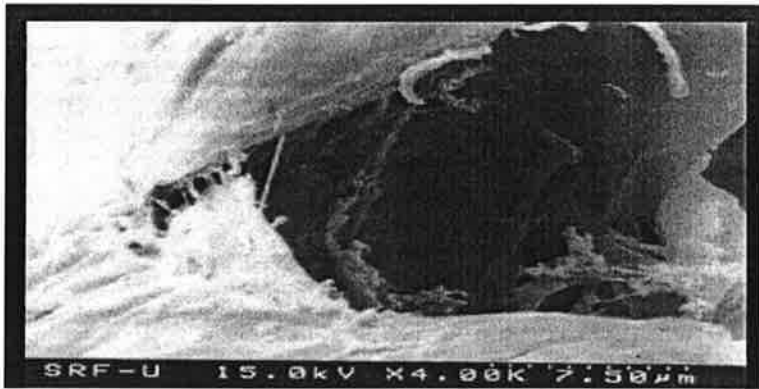


Photo 4. Waste paper fiber impregnated with urea, taken by scanning electron microscope(SEM). (upper : $\times 500$, down : $\times 4,000$)

요소수지 피복된 시료를 유황으로 피복하여 시료표면을 주사전자현미경 (SEM)으로 30배로 촬영한 사진은 사진 5와 같다. 사진(상)에서 전체적인 시료표면 상태 즉 거친 면이 관찰되었으며 1,000배율로 촬영한 사진(하)에 서 비료 성분 용출과 밀접한 관련이 있는 핀홀이 관찰되었다. 이 핀홀의 갯수와 지름에 따라 시제품의 완효도에 차이를 나타낸다.

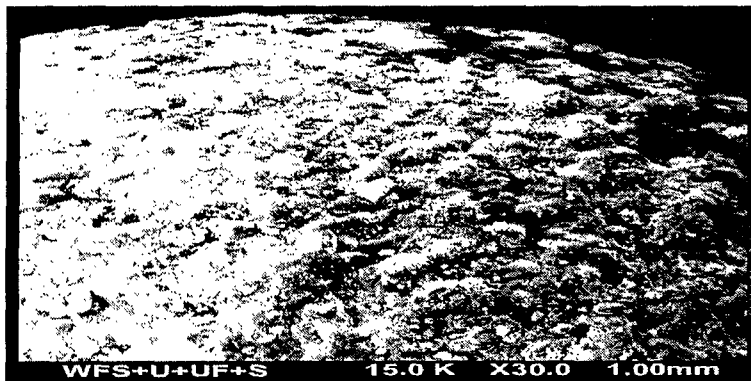
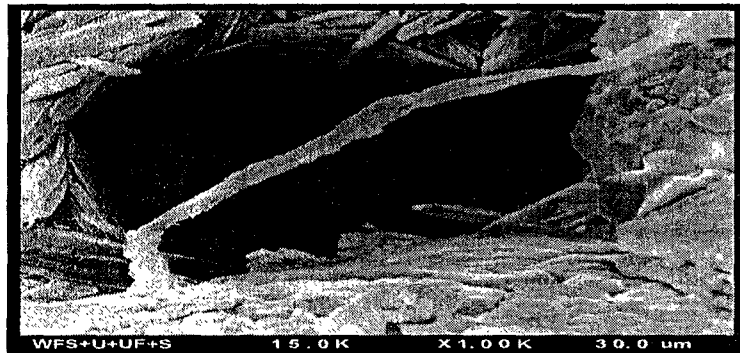


Photo 5. The sample coated with sulfur by scanning electron microscope(SEM). (upper : $\times 30$, down : $\times 1,000$)

다. 요소수지 피복에 따른 수중 질소용출량

요소수지 몰비에 따른 수중 질소용출량은 그림 6과 같다. 유황을 피복 하지 않고 요소수지 몰비를 달리하여 피복한 시료의 수중 질소용출율이 요소수지 피복 하지 않은 시료에 비해 초기 수중 질소용출율이 낮았으며, 또한 요소수지 처리한 시료들 간에는 초기 3시간 수중 질소용출율은 요소수지 몰비 1:1, 1:1.78, 1:2 순으로 각각 93.5%, 92.2%, 87%로 몰비가 낮아질수록 완효도는 커졌다.

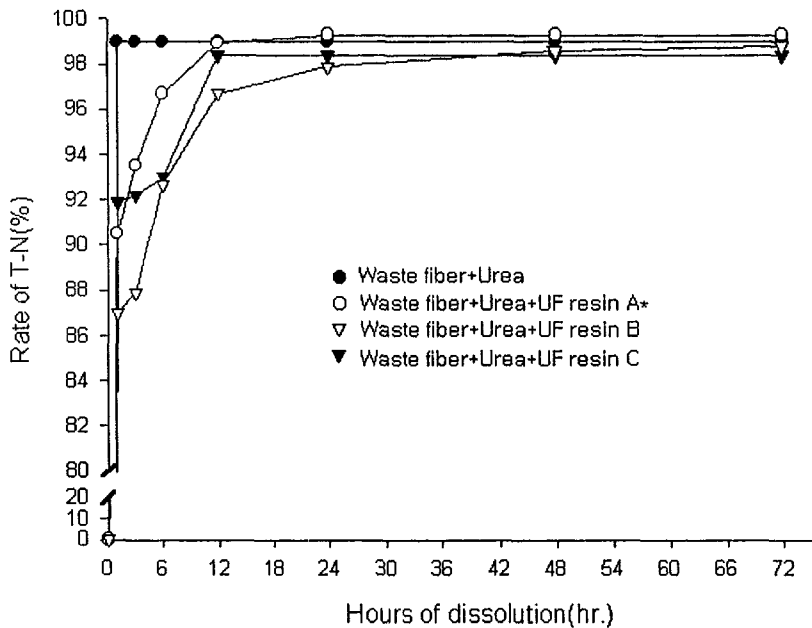


Fig. 6. The total nitrogen(T-N) dissolution rates of sulfur free granular composites treated with various molar ratio of UF resin coating.

* UF resin A(Urea:Formaldehyde=1:1),

UF resin B(Urea:Formaldehyde=1:1.78),

UF resin C(Urea:Formaldehyde=1:2)

유황을 피복하지 않고 요소수지(물 비 1:1.78)의 피복량 증가에 따른 수중 질소용출율은 그림 7과 같다. 초기 6시간 까지 수중 질소용출율은 요소수지(10%) > 요소수지(15%) > 요소수지(5%) 순이었으나, 24시간에서의 수중 질소용출율은 요소수지(5%) > 요소수지(10%) > 요소수지(15%)순으로 요소수지 피복량이 증가 될수록 수중 질소용출율은 감소하였다.

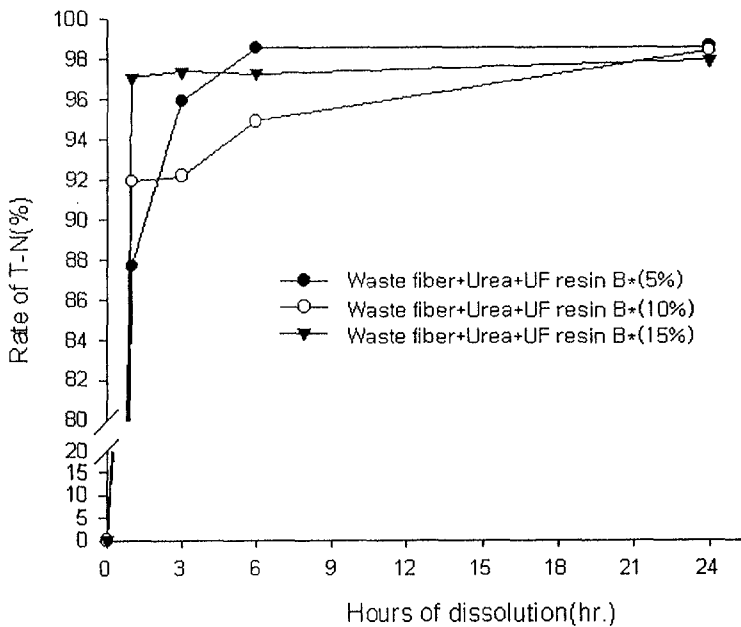


Fig. 7. The total nitrogen(T-N) dissolution rates of sulfur free granular composites treated with various UF resin coated weight. * UF resin B(Urea:Formaldehyde=1:1.78),

라. 요소수지, 유황피복에따른 수중 질소용출량

요소수지 1차피복 후 유황피복 처리에 따른 수중 질소용출량은 그림 8과 같다. 요소수지의 몰비가 낮아질수록 이에 비례하여(1 : 1, 1 : 1.78, 1 : 2) 수중질소용출량은 낮아졌으며, 특히 WFS+UF B+S와 WFS+UF C+S의 수중 질소용출량은 24시간 정치용출을 15%와 25%로서 매우 우수하였다. 이것은 요소수지의 몰비가 낮을수록 완효 효과가 이었고, 요소수지가 유황 피복을 보다 균일하게 하는 역할을 했으리라 판단된다.

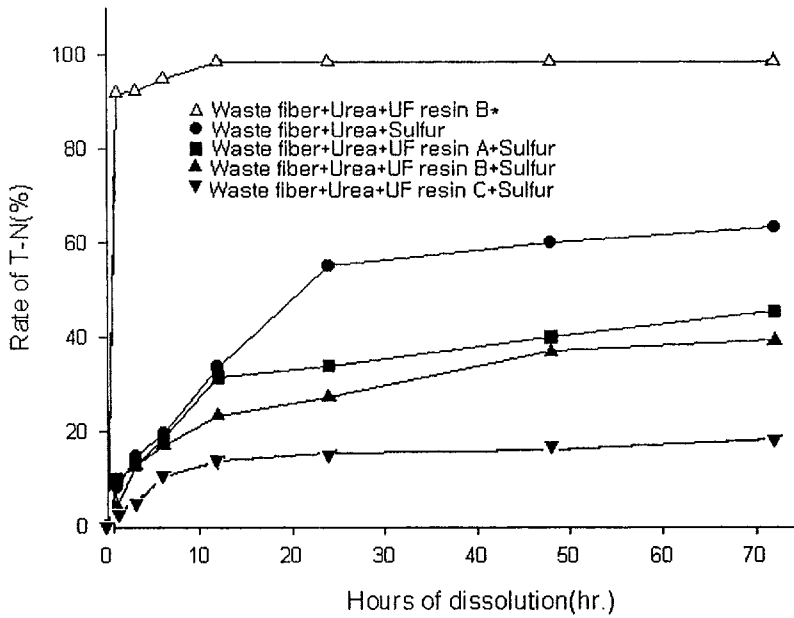


Fig. 8. The total nitrogen(T-N) dissolution rates of sulfur coated granular composites treated with various molar ratio of UF resin.

* UF resin A(Urea:Formaldehyde=1:1),
 UF resin B(Urea:Formaldehyde=1:1.78),
 UF resin C(Urea:Formaldehyde=1:2)

유황 피복량에 따른 수중 질소용출량은 그림 9와 같다. 유황 피복량이 증가함에 따라 수중 질소용출량은 감소하였으며, 이와 같은 결과가 나타난 것은 유황 피복량이 증가함에 따라 시제품의 핀홀 크기와 수가 감소하였기 때문이라 판단된다.

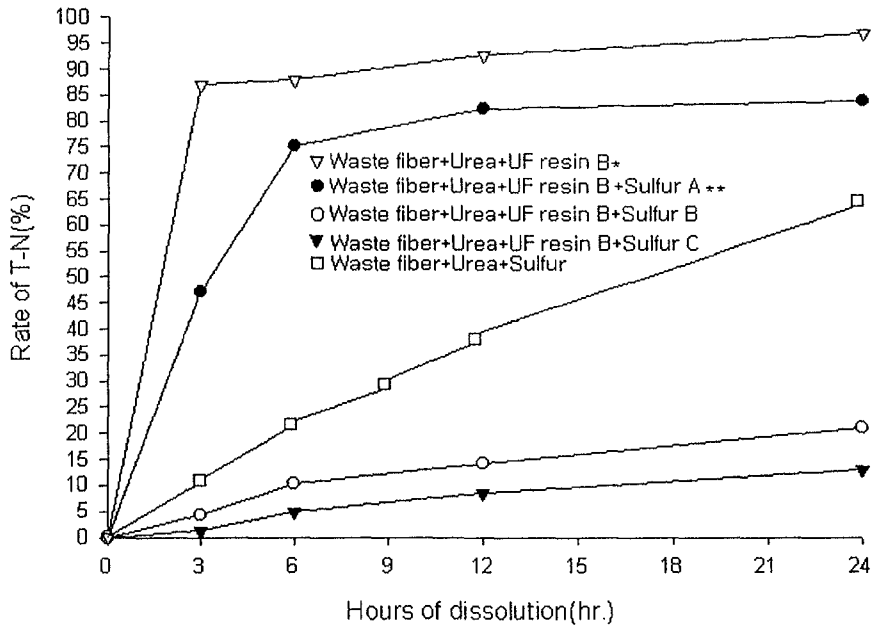


Fig. 9. The total nitrogen(T-N) dissolution rates of sulfur coated granular composites treated with various sulfur coated weight.

* UF resin B(Urea:Formaldehyde=1:1.78),

** S A : sulfur weight ratio 40%, S B : sulfur weight ratio 53%,

S C : sulfur weight ratio 65%

마. 경도

요소수지 몰비에 따른 경도는 그림 10과 같다. 요소수지 몰비 1:1, 1:1.78, 1:2의 비율로 피복 처리하면 요소수지를 피복하지 않은 시료보다 62, 69, 93%의 경도가 향상되었다.

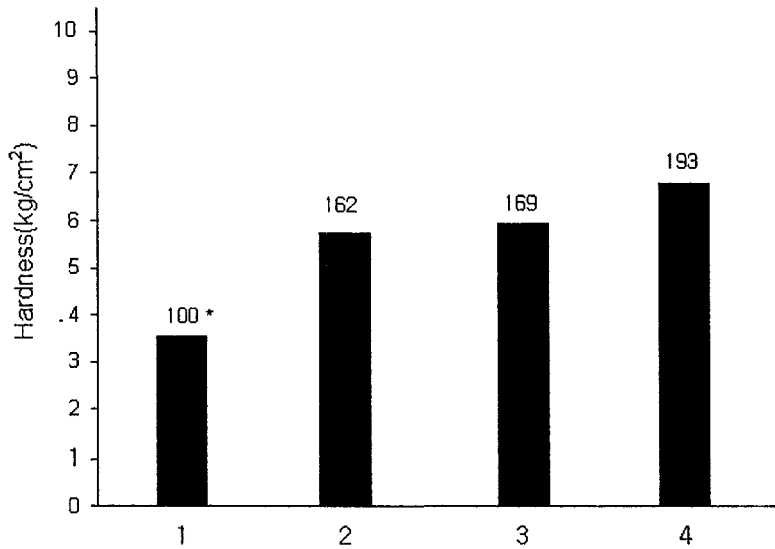


Fig. 10. Hardness effects of sulfur free granular composites treated with various molar ratio of UF resin.

1:Waste fiber+Urea

2:Waste fiber+Urea+UF resin A(Urea:Formaldehyde=1:1),

3:Waste fiber+Urea+UF resin B(Urea:Formaldehyde=1:1.78),

4:Waste fiber+Urea+UF resin C(Urea:Formaldehyde=1:2)

* : Index

요소수지 몰비 차이에 따른 유황피복이 경도에 미치는 영향을 그림 11과 같다. 요소수지로 피복 처리된 시료들의 경도가 요소수지 처리되지 않은

이시료에 비해 높게 나타났으며, 그 값은 요소수지의 몰비 1:1, 1:1.78, 1:2에 따라 25, 36, 67% 향상되었으며, 요소수지의 몰 비가 낮을수록 경도가 비례적으로 증가하였다.

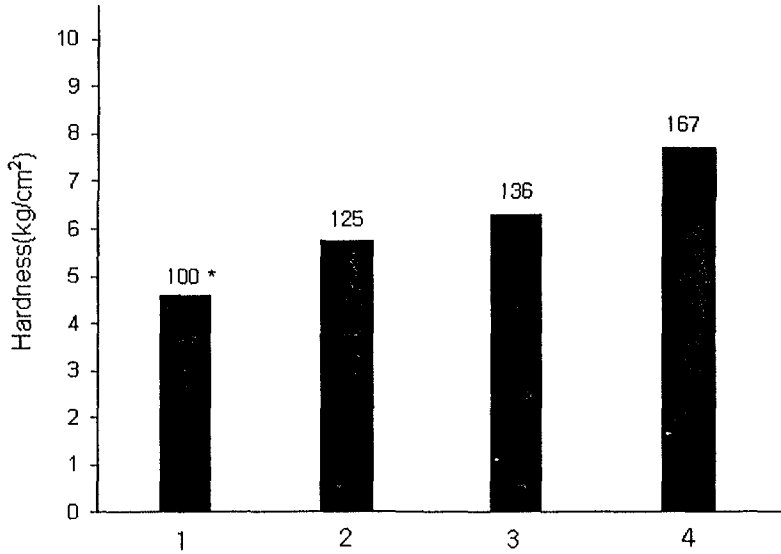


Fig. 11. Hardness effects of sulfur coated granular composites treated with various molar ratio of UF resin.

1: Waste fiber+Urea+Sulfur

2: Waste fiber+Urea+UF resin A(Urea:Formaldehyde=1:1)+Sulfur,

3: Waste fiber+Urea+UF resin B(Urea:Formaldehyde=1:1.78)+Sulfur,

4: Waste fiber+Urea+UF resin C(Urea:Formaldehyde=1:2)+Sulfur

* : Index

바. 흡습성

온도 30°C에서 상대습도 75%, 95%조건에서의 시제품의 흡습성은 그림 12, 그림 13과 같다. 상대습도 75%(그림 12)에서는 95%(그림 13)보다 흡습성이 현저히 낮았다. 그리고 요소수지 피복처리한 것 보다는 유황 피복한 것이 흡습성이 낮았으며, 유황 피복만 한 것보다는 요소수지 피복 후 유황 피복한 것이 흡습성이 낮았다.

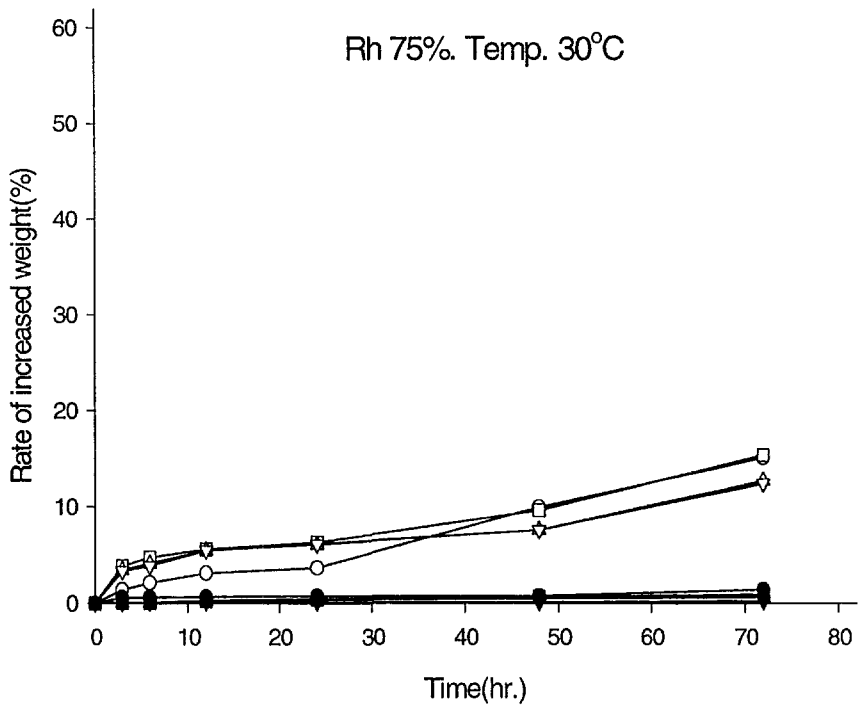


Fig. 12. Changes in hygroscopicity in the slow-released fertilizer.

- : Waste fiber + Urea
- : Waste fiber + Urea + UF resin A*
- △: Waste fiber + Urea + UF resin B
- ▽: Waste fiber + Urea + UF resin C
- : Waste fiber + Urea + S
- : Waste fiber + Urea + UF resin A + S

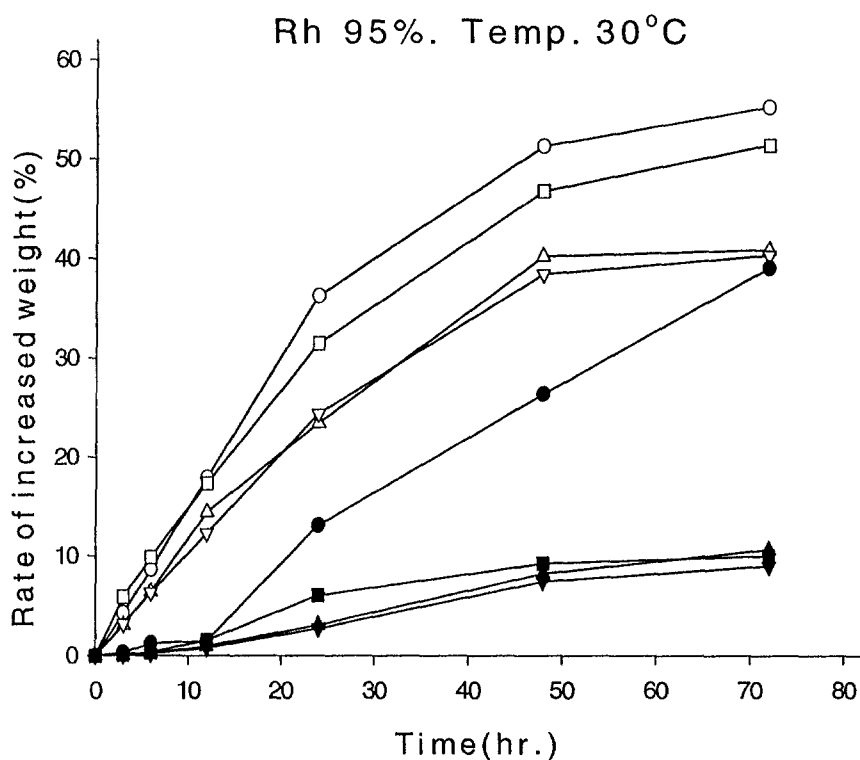


Fig. 13. Changes in hygroscopicity in the slow-released fertilizer.

○: Waste fiber + Urea □: Waste fiber + Urea + UF resin A*
 △: Waste fiber + Urea + UF resin B ▽: Waste fiber + Urea + UF resin C
 ●: Waste fiber + Urea + S ■: Waste fiber + Urea + UF resin A + S

사. 시제품의 형태

폐지-유황composite에 의한 완효성 요소비료개발을 위한 시제품 형태는 사진 6과 같다.

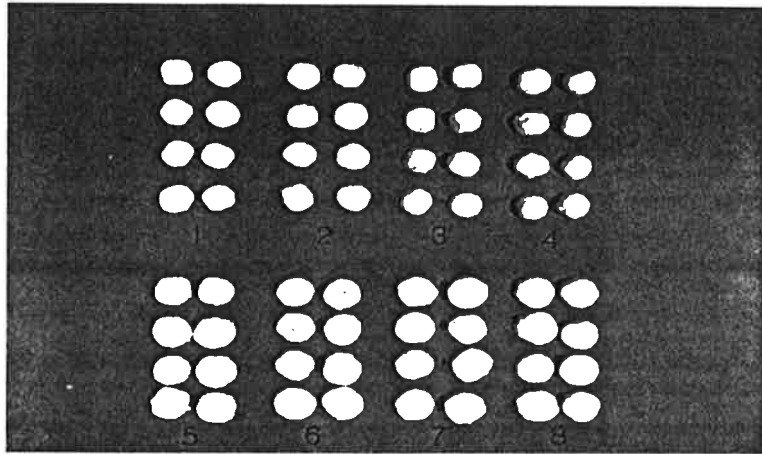


Photo. 6. General figures of trial product taken by photograph.

- 1: Waste fiber+Urea
- 2: Waste fiber+Urea+UF resin A(Urea:Formaldehyde=1:1),
- 3: Waste fiber+Urea+UF resin B(Urea:Formaldehyde=1:1.78),
- 4: Waste fiber+Urea+UF resin C(Urea:Formaldehyde=1:2),
- 5: Waste fiber+Urea+Sulfur
- 6: Waste fiber+Urea+UF resin A(Urea:Formaldehyde=1:1)+Sulfur,
- 7: Waste fiber+Urea+UF resin B(Urea:Formaldehyde=1:1.78)+Sulfur,
- 8: Waste fiber+Urea+UF resin C(Urea:Formaldehyde=1:2)+Sulfur

아. Pilot Plant Scale의 제작변수

실험 및 연구결과를 토대로 1일 10톤 생산 규모의 완효성 요소비료제조
의 생산 추정치를 재료원가(*), 설비원가(**) 및 생산원가를 아래와 같이 도
출하였다.

Table 5. 폐지-유황 Composities 완효성 요소비료 제조의 10톤/일 생산
원가 추정치

| 내용 및 금액 | | 내 용 | 금액(원) |
|------------|------------|----------------------------|--------------|
| 재료원가 | 유황 | 80,000원/ton × 0.38 | 30,400원/ton |
| | 요소 | 230,000원/ton × 0.49 | 112,700원/ton |
| | 폐지 | | 4,400원/ton |
| | 전분 | | 5,200원/ton |
| | UF수지 | | 6,000원/ton |
| | 전력 | | 2,700원/ton |
| 재료원가 합계 | | | 161,400원/ton |
| 설비원가 | Beater | 해설기 | 15,000,000원 |
| | Granulator | 제환기 | 25,000,000원 |
| | UF pan | UF 코팅기 | 125,000,000원 |
| | coater | 유황 코팅기 | 272,000,000원 |
| Sulfur | | | |
| coater | | | |
| 설비원가합계 | | | 437,000,000원 |
| 설비원가에 따른 | | 437,000,000원 × 0.1(10%) | 12,000원/ton |
| 생산 원가 | | ÷ 365일 ÷ 10ton | |
| 설비시설에 대한 감 | | 사용년한 : 50년추정 | 2,300원/ton |
| 가 삼각으로 인한 | | 437,000,000원 ÷ (50년 | |
| 생산비 원가 | | × 365일/년 × 10ton) | |
| 총생산원가 | | 인건비 및 제세공과금 제외 직접경비 총합계 | 175,700원/ton |

* 2000년 8월 10일 현물가

** 무림제지 및 동남공업(주) 제공 자료

4. 결 론

1. 수중 질소용출량은 폐지섬유에 요소만 함침한 시료의 경우 질소는 초기 3시간 이내에 99%가 용출되었으나, 이 시료에 요소수지를 1차 피복재로 사용한 시료의 질소용출량은 87~90%로 낮았다.
2. 폐지섬유에 요소만 함침한 시료에 요소수지를 1차 피복재, 유황을 2차 피복재로 사용한 시제품의 질소용출율은 15~25%로서, 요소수지만 피복재로 사용한 시료보다 월등히 그 완효성이 확인되었으며, 요소수지와 유황의 피복 두께가 증가할수록 완효도 증가하였다.
3. 시제품(SRF)의 경도와 흡습성은 요소수지를 1차피복, 유황을 2차피복한 시제품은 폐지에 요소만 함침시킨 시료보다는 경도가 높았으나 흡습성은 낮았다.

제 3 절 폐지-유황composite에 의한 완효

요소비료 비효시험

1. 서 설

작물은 생육시기에 따라 양분의 요구도가 다르므로 정상적인 생육을 위해서는 작물이 필요로 하는 시기에 알맞은 양의 양분이 공급되어야 한다.

현재 널리 사용되고 있는 화학비료의 대부분은 속효성으로 전량을 기비로 시용하면 토양에서 용탈 및 유실되어 토양 및 수질의 오염원이 될 뿐 아니라 생육후기에 비절현상이 일어나며, 또한 작물의 생육중기 이전에 과잉흡수하여 염류장애, 도복, 병충해 발생 등의 문제가 발생하므로 작물의 생육기에 맞추어 적절한 양분공급을 하기위해 분시를 한다. 그러나 실제적으로 분시의 시기와 방법을 결정하기 어렵다.

비종의 개발에 있어서 비료성분의 완효화는 이미 반세기 전부터 시도되었으며, 특히 질소비료에 치중하여 지속적으로 발전되어오고 있다. 완효화의 기본원리는 작물에 대하여 유효한 형태로 어느 성분의 공급력을 비교적 긴 기간에 걸쳐 유지하는 것이며 이를 위한 방법으로는 1) 화합물의 용해도를 낮추거나 분해무기화 속도가 느린 것을 이용하는 화학적인 방법의 이용 2) 요소처럼 용해하기 쉬운 입자를 소수성 물질로 피복하는 물리적 방법의 이용 3) 질산화균의 작용을 저해하여 탈질작용에 의한 손실을 감소시키는 간접적인 방법 등이 사용된다.

완효성비료는 양분의 용탈을 억제하고 비효지속성에 의한 시비회수의 절감을 목적으로 개발되었으며 그 특성상 질소질비료에서 개발이 시작되어 1946년 완효성 질소비료인 Ureaform이 미국에서 합성되어 1955년부터 상품화되었으며 이와 유사한 합성품(IBDU, CDU 등)이 개발되어 고속도로변 및 골프장, 잔디, 과수, 채소등에 사용되고 있으며, 피복방법에 의한 완효성비료로는 유황입힌 요소비료(SCU)가 있으며, 고결방법에 의한것으로는 파라핀, 아스팔트, 로진등을 무기성분과 혼합접결한 성형품 등이 개발되어

일부 사용되고 있다. 또한 우리나라에서 완효성 질소비료 개발연구는 1970년 TVA에서 SCU제품 2종을 도입하여 비효시험을 수행한 것이 처음이었다. 시험결과 비료절감효과도 20% 기대할수 있어 이용을 증대와 생력재배가 가능할 것으로 인정되어 산업화를 시도했으나, 제조기술 미비로 실용화되지 못했다. KAIST에서 개발된 Latex피복 완효성 질소비료도 제품의 불균일성과 값이 비싸다는 단점이 있어 널리 보급되지 못하고 있는 실정이다. 특히 Meister, CDU와 IBDU 등도 외국에서 수입되고 있으나 값이 비싸 널리 이용되지 못하고 있다.

따라서 본 연구는 폐지섬유 세포벽내로 비료물질 즉 질소질비료인 요소(Urea)를 함침시킨 후 완효도를 조절할 수 있는 유황피복으로 용출속도를 느리게 함으로서 강우나 토양수분에 의한 유실 및 용탈되는 질소의 손실을 방지하고, 작물의 전생육기간동안 작물의 양분 요구에 알맞게 질소를 서서히 공급함과 동시에 이들 폐지섬유마저 분해되어 토양유기물 공급원이 되도록 개발된 완효성비료 시제품을 벼, 옥수수, 고추, 배추, 무 등에 사용하여 각 작물의 생육과 수량 및 수량구성요소, 식물체중 무기성분함량, 작물의 질소이용율, 토양의 이화학적 특성변화 등을 조사하여 실용화 가능성을 검토하고자 실시하였다.

2. 재료 및 방법

가. 시험재료 및 방법

1) 공시작물(품종)과 공시토양

공시작물은 논외의 경우 이앙재배는 일품벼, 답수 및 건답직파재배는 중화벼, 밭의 경우 옥수수는 수원1호, 고추는 다복고추, 배추는 노랑봄배추, 무는 춘추알타리무 등 5개 작물이었다. 공시토양의 이화학적 특성은 표 6(논토양), 표 7(밭토양)와 같다.

Table 6. Physico-chemical properties of the paddy soil before experiment.

| Cultu- -ral method 1/ | Tex- -ture | pH (1:5) | EC (ds/m) | O.M. (%) | T-N (%) | Av. P ₂ O ₅ (mg/kg) | C.E.C. (cmol/kg) | Ex. cation (cmol/kg) | | |
|--------------------------------|---------------|-------------|--------------|-------------|------------|---|---------------------|-------------------------|------|------|
| | | | | | | | | Ca | Mg | K |
| MT | Clay loam | 6.5 | 0.39 | 1.81 | 0.13 | 108 | 9.32 | 4.94 | 1.76 | 0.47 |
| DS | Clay loam | 5.6 | 0.39 | 1.75 | 0.13 | 98 | 8.72 | 3.78 | 1.04 | 0.62 |
| FS | Clay loam | 5.6 | 0.41 | 1.50 | 0.14 | 118 | 9.48 | 3.94 | 1.79 | 0.47 |

1/ : MT:Machine transplanting, DS:Direct seeding on dry soil, FS:Direct seeding on flooded soil

Table 7. Physico-chemical properties of the upland soil before experiment.

| Crop | Texture | pH (1:5) | EC. (ds/m) | O.M. (%) | T-N (%) | Av. P ₂ O ₅ (mg/kg) | C. E. C. (cmol /kg) | Ex. cation (cmol/kg) | | |
|-----------------|------------|-------------|---------------|-------------|------------|--|---------------------------|-------------------------|------|------|
| | | | | | | | | Ca | Mg | K |
| Corn | Sandy loam | 6.1 | 0.29 | 2.17 | 0.12 | 33 | 8.82 | 4.02 | 1.32 | 0.39 |
| Red pepper | Sandy loam | 6.0 | 0.26 | 1.99 | 0.11 | 30 | 8.46 | 3.92 | 1.33 | 0.44 |
| Chinese cabbage | Sandy loam | 6.4 | 0.51 | 0.97 | 0.08 | 33 | 9.19 | 4.16 | 1.61 | 0.39 |
| Radish | Sandy loam | 6.6 | 0.47 | 0.91 | 0.08 | 32 | 9.30 | 4.35 | 1.76 | 0.54 |

2) 시비량 및 시비방법

시비량과 시비방법은 표 8과 같다.

Table 8. Amount and rate of fertilizers application on 5 crops.

| 작물 구분 | 벼 | 옥수수 | 고추 | 배추 | 무 |
|---|--|--|---|--|--|
| 시비량 (kg/10a) | 11-7-8 | 15-12-12 | 19-11-15 | 20-18-23 | 20-20-27 |
| 분시방법 ● N: 요소 ● P ₂ O ₅ : 용성 인비 ● K ₂ O: 염화 가리 | ● N: 기비: 분얼비: 수 비: 실비=50 :20: 20: 10 ● P ₂ O ₅ , K ₂ O: 전량기비 | ● N, P ₂ O ₅ , K ₂ O : 전량기비 | N: 기비: 추비 =70: 30 ● P ₂ O ₅ , K ₂ O: 전량기비 | ● N: 기비: 1 차추비: 2차 추비: 3차추 비=25: 20: 35 :20 ● P ₂ O ₅ , K ₂ O: 전량기비 | ● N: 기비: 1 차추비: 2차 추비=40: 30: 30 ● P ₂ O ₅ , K ₂ O: 전량기비 |
| 완효성질소 비료 | 전량기비 | | | | |

3) 처리내용

시험처리는 질소비료를 제외한 인산과 가리비료만 사용한 무질소구 (None-N), 질소비료로 요소를 사용한 요소구(Urea, Control)와 질소비료로 시제품을 시비량의 100%를 사용한 완효성비료구(SRF-100), 시비량의 70%를 사용한 완효성비료구(SRF-70), 논작물에는 LCU구[단한번, (주)조비], Meister구[마이스타-10, (주)비왕산업], 밭작물에는 CDU구[씨.디.유., (주)비왕산업], UF구[유에프복합비료, (주)비왕산업]를 표 6과 같은 시비량과 시비방법으로 사용하였다.

4) 공시작물의 파종기, 파종방법 및 재배법

이양재배는 염수선한(비중 1.13) 우량법씨를 24시간 물에 침지하여 30℃의 항온기에서 최아시킨 후 육묘상자에 5월 1일에 파종하여 6월 1일에 1주 4본식으로 이양하였다. 건답직파재배는 6월 6일에 5kg/10a수준으로 봄에 논을 갈고 쇠토한 후 30cm간격으로 골을 만들어 건조종자 조파하였다. 답수직파재배는 6월 6일에 5kg/10a수준으로 봄에 논을 갈고 답수하여 씨레질한 후 파폭 90cm, 휴폭 30cm되는 파종상을 만들어 2일간 균한 후 다시 상면까지 답수하고 2mm정도 최아된 종자를 산파하였다. 옥수수는 5월 29일에 60 X 25cm 간격으로 2립씩 파종하여 출현후 15일에 1주만 남기고 나머지는 솟아주었다. 고추는 온실에서 육묘상자(25공)에 종자를 3립씩 파종하여 3-4엽기에 1주씩만 남기고 나머지를 솟아준 후 60일간 육묘하여 5월 26일에 60 X 50cm간격으로 1주씩 정식하였다. 배추는 온실에서 육묘상자(25공)에 종자를 2-3립씩 파종하고 2-3엽기에 1주씩만 남기고 나머지를 솟아준 후 20일간 육묘하여 5월 29일에 60 X 30cm간격으로 1주씩 정식하였다. 무는 5월 29일에 60 X 20cm간격으로 3립씩 파종하여 출현후 10일에 지점당 1주만 남기고 나머지는 솟아주었다. 기타 재배는 각 작물의 표준재배법에 준하여 실시하였다.

5) 엽색, 건물중, 수량 및 수량구성요소조사

엽색은 벼는 출수기, 고추와 배추는 정식후 40일, 옥수수과 무는 파종 후 40일에 오전 10-12시 사이에 MINOLTA CHLOROPHYLL METER(SPAD-502, JAPAN)로 처리당 5회 측정하여 그 평균치를 관측치로 이용하였다. 건물중은 수확기에 채취한 시료를 80℃의 건조기에서 48시간 건조 후 측정하였다. 수량 및 수량구성요소의 조사방법은 농촌진흥청 농사시험연구조사기준에 준하였는데 벼, 옥수수, 배추, 무는 수확기에, 고추는 과실이 성숙되는 대로 1주 간격으로 수확하였다.

6) 식물체중 무기성분 분석

식물체중 무기성분함량은 벼는 출수기, 고추 배추는 정식 후 40일, 옥수수와 무는 파종 후 40일에 각각 채취한 시료와 수확기에 채취한 시료를 80℃ 건조기에서 48시간 건조시킨 후 분쇄하여 전질소는 Kjeldahl법으로 정량하였고, 인산, 가리, 석회, 고토등은 0.5g을 분해액(HClO₄:H₂SO₄:H₂O =18:1:11) 10ml로 분해시킨 후 인산은 Vanadate법으로 비색정량하였고, 가리, 석회, 고토는 원자흡광법으로 정량하였다. 질소흡수량은 질소농도에 건물중을 곱하여 계산하였고, 질소이용율은 {(시비구의 식물체중 성분함량 - 무비구의 식물체중 성분함량) ÷ 비료성분시용량} × 100의 계산식으로 계산하였다.

7) 시험전, 후 토양성분 분석

pH와 EC는 토양과 증류수를 1:5로 하여 초자전극법으로 측정하였고, C.E.C.는 1N-초산 ammonium법, 유기물은 Tyurin법, 유효인산은 Lancaster법, 전질소는 Kjeldahl법으로 각각 측정하였다. 치환성 K, Ca, Mg는 1N-NH₄OAc용액(pH7)으로 침출하여 원자흡광법으로 정량하였다.

8) 토양 및 수증질소용출량 분석

토양중 질소용출량 분석은 완효성비료를 직경 5cm, 길이 50cm의 플라스틱 column에 식양토(답수조건), 사양토(토양수분함량 10, 20, 30%)조건에 처리한 후 1, 3, 7일에 잔사를 각각 채취하여 전질소를 Kjeldahl법으로 각각 측정하였다. 수중 질소용출량은 완효성비료를 500ml 플라스틱통에 10g 씩을 넣고 증류수 500ml를 가한 후 마개를 막고 30℃의 항온조에 보관하면서 1, 3, 5, 7, 10, 20, 40, 70, 100, 130일에 각각 여과하여 Kjeldahl법으로 전질소를 측정하였다.

9) 시험구배치

난괴법 3반복

나. 시제품의 질소용출 양상

1) 수중 질소용출량

요소, 시제품(SRF), LCU, Meister의 수중 질소용출량 변화는 그림 14와 같다. 130일간 수중 질소용출량은 시제품과 LCU는 비슷하였으나, 용출속도는 시제품이 LCU보다 약간 느렸으며, Meister는 40일까지는 시제품과 LCU보다 용출속도가 현저히 느렸으나 그 이후부터는 비슷한 경향이였다.

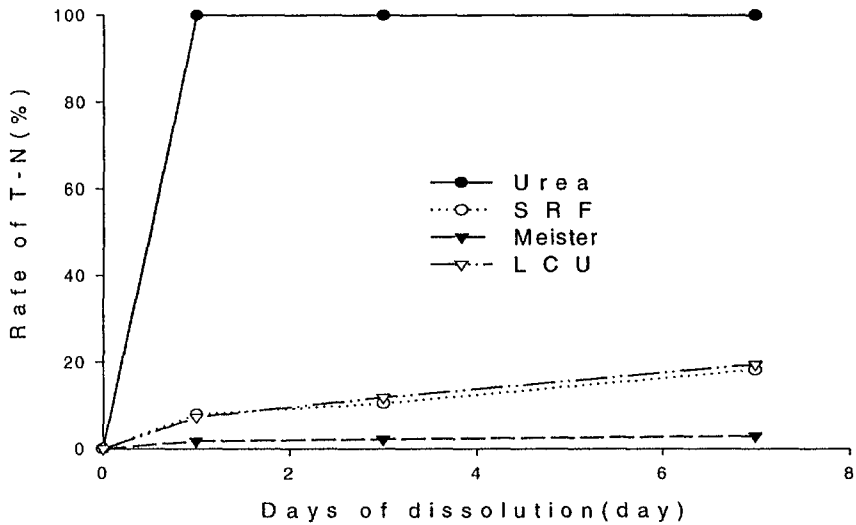


Fig. 14. Changes in dissolution rate of total nitrogen(T-N) in the slow-released fertilizer.

2) 토양중 질소용출양상

식양토에서 담수조건으로 요소, 시제품(SRF), LCU, Meister의 토양중 질소용출량 변화는 그림 15와 같다. 1일, 3일, 7일에 토양중 질소용출량은 시제품과 LCU는 비슷하였으나, 용출속도는 시제품이 LCU보다 약간 느렸으며, Meister는 시제품과 LCU보다 용출속도가 현저히 느렸다. 이것은 수중 질소용출양상과 비슷한 경향을 보였다.

사양토에서 토양수분 10%, 20%, 30%조건으로 요소, 시제품(SRF), U.F., CDU의 토양중 질소용출량 변화는 그림 16, 그림 17, 그림 18과 같다. 1일,

3일, 7일에 토양중 질소용출량은 시제품, U.F.와 CDU는 비슷하였으나, 용출속도는 토양수분함량이 적을수록 느렸으며, 시제품과 CDU가 U.F.보다 용출속도가 느렸다.

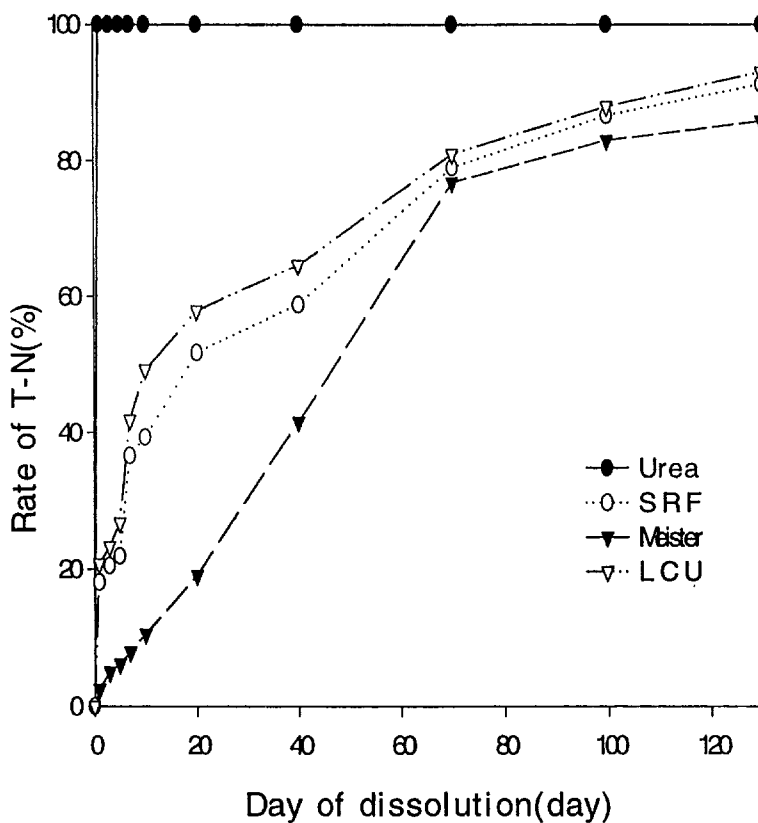


Fig. 15. Changes in dissolution rate of total nitrogen(T-N) in the slow-released fertilizer in flooded soil.(Clay loam)

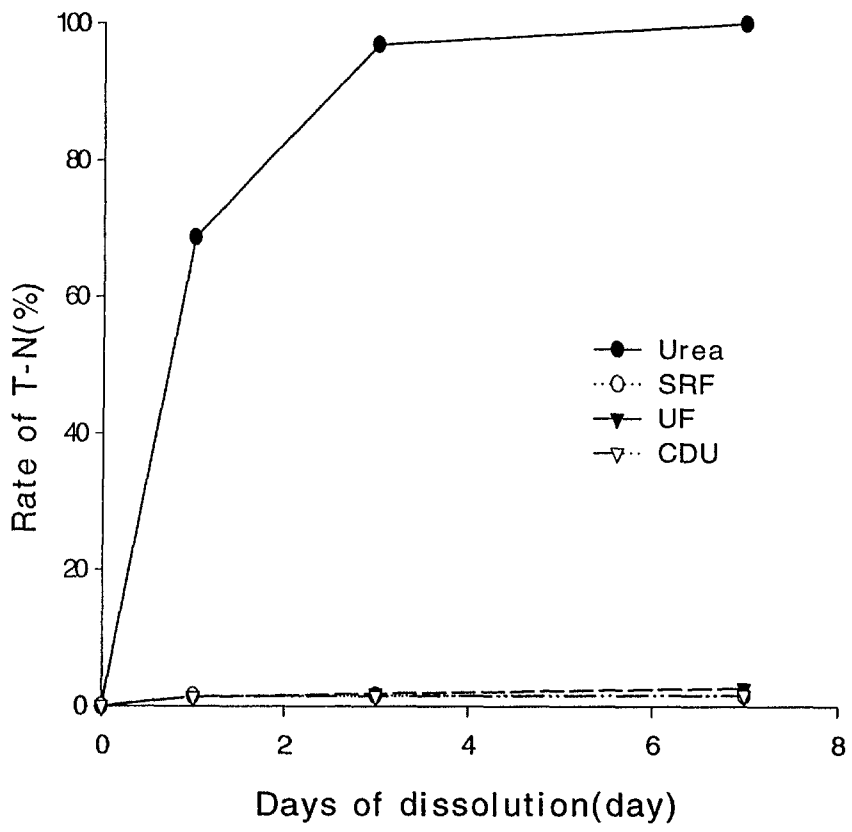


Fig. 16. Changes in dissolution rate of total nitrogen(T-N) in the slow-released fertilizer on 10% soil moisture.(Sandy loam)

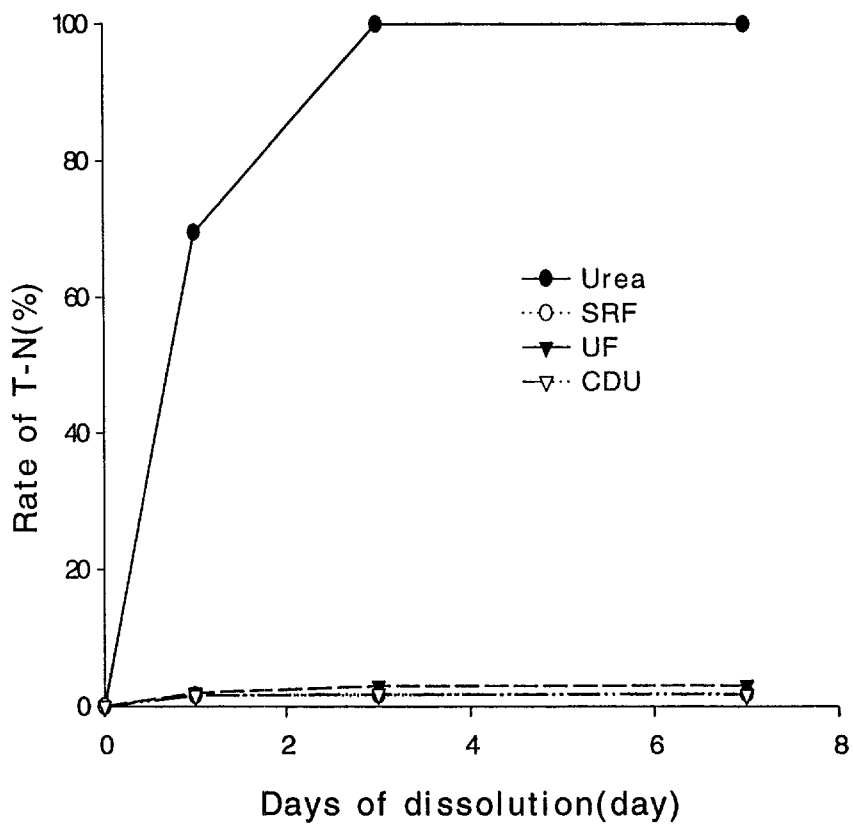


Fig. 17. Changes in dissolution rate of total nitrogen(T-N) in the slow-released fertilizer on 20% soil moisture. (Sandy loam)

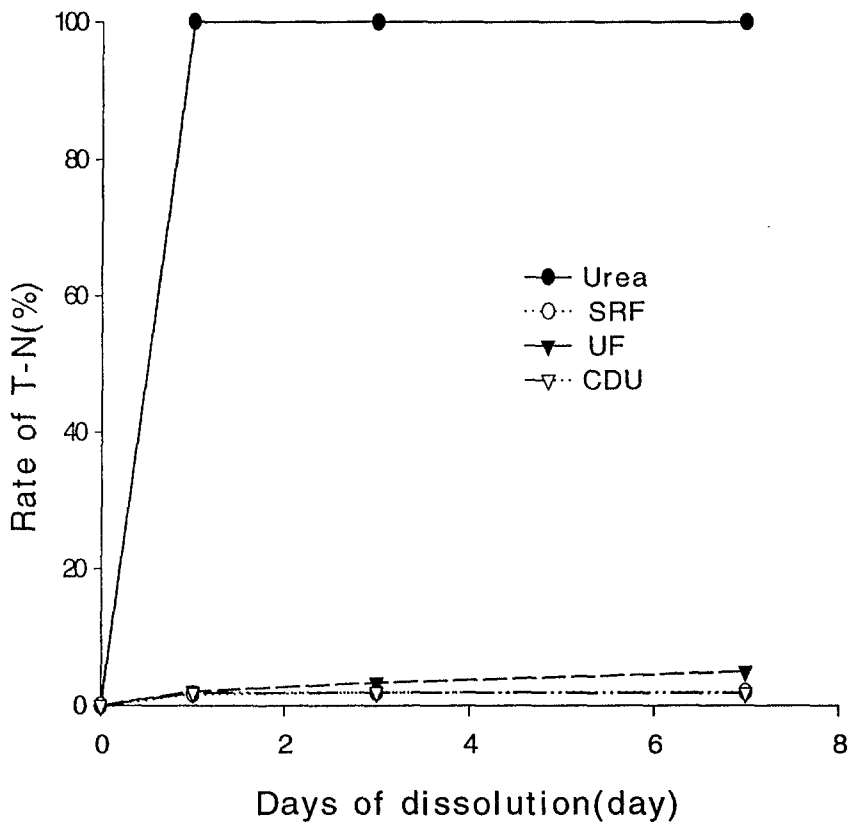


Fig. 18. Changes in dissolution rate of total nitrogen(T-N) in the slow-released fertilizer on 30% soil moisture. (Sandy loam)

3. 시험결과 및 고찰

가. 벼(Rice)

1) 초장

재배양식에 따른 초장 변화는 그림 19, 그림 20, 그림 21과 같다. 이앙 재배(그림 19)와 담수직파재배(그림 20)에서는 처리간에 비슷한 경향을 보였으나, 건답직파재배(그림 21)에서는 LCU구와 Meister구가 생육중기부터 시제품(SRF-100, SRF-70)구와 요소구보다 다소 컸다.

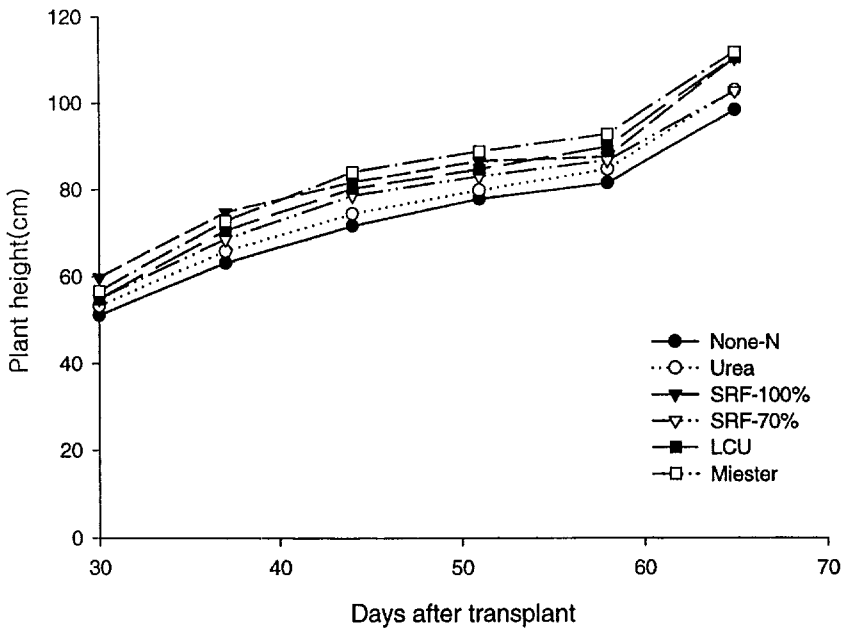


Fig. 19. Changes in the plant height of rice treated with slow-released N fertilizer at machine transplanting.

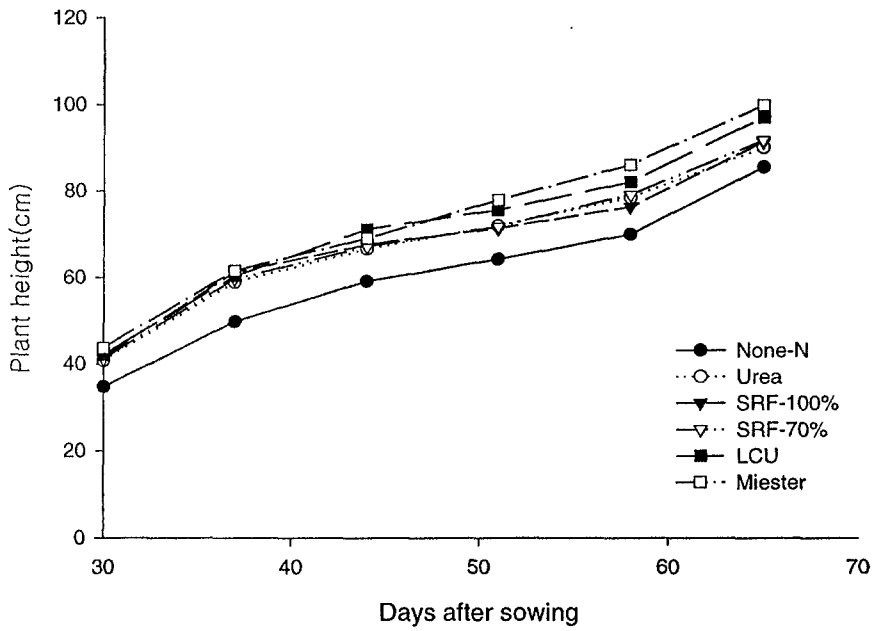


Fig. 20. Changes in the plant height of rice treated with slow-released N fertilizer at direct seeding on flooded soil.

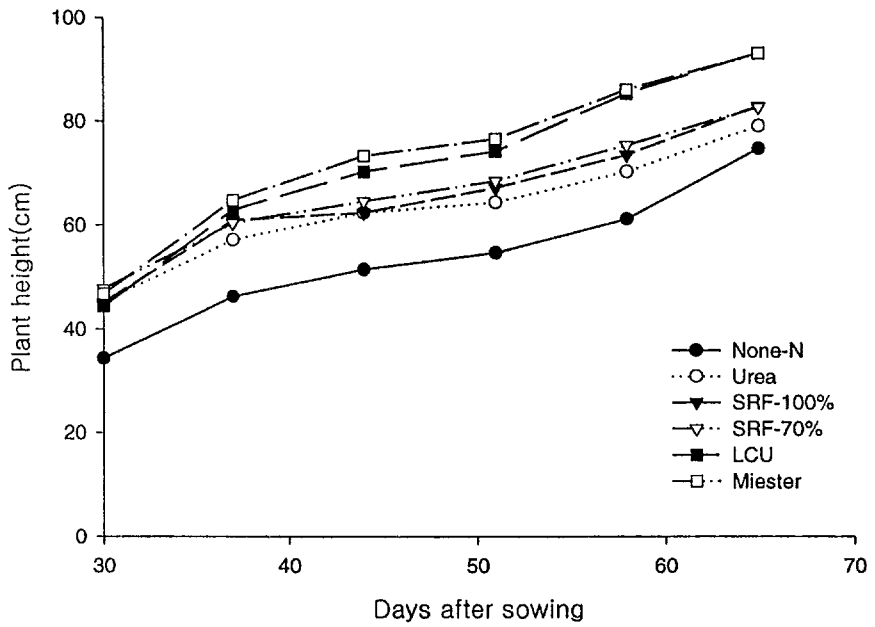


Fig. 21. Changes in the plant height of rice treated with slow-released N fertilizer at direct seeding on dry soil.

2) 엽색, 출수기, 간장, 수장

재배양식에 따른 출수기의 엽색, 출수기, 간장, 수장은 표 9, 표 10, 표 11와 같다. 이앙재배(표 9)의 출수기 엽색은 시제품(SRF-100)구, 요소구, Meister구간에는 비슷했으나, LCU구와 시제품(SRF-70)구보다는 높았다. 출수기는 8월 18일에서 19일로 처리간에 차이가 없었으나, 무질소구만 8월 21일로 1-3일정도 늦었다, 간장은 LCU구(77.2cm)와 Meister구(79.7cm)에서 다소 컸으나, 수장은 처리간에 차이가 없었다.

Table 9. Leaf color, heading date, culm and panicle length of rice treated with slow-released N fertilizer at machine transplanting.

| Treatment | Leaf color (SPAD) | Heading date | Culm length (cm) | Panicle length (cm) |
|---------------|----------------------|--------------|------------------|---------------------|
| None-N | 31.4 b ^{1/} | 8. 21 | 65.7 b | 18.8 b |
| Urea(control) | 38.4 a | 8. 19 | 70.6 ab | 20.3 a |
| SRF-100 | 37.1 a | 8. 18 | 72.3 ab | 20.1 a |
| SRF-70 | 34.8 ab | 8. 19 | 70.9 ab | 20.3 a |
| LCU | 36.4 ab | 8. 18 | 77.2 a | 20.7 a |
| Meister | 39.2 a | 8. 18 | 79.7 a | 20.8 a |

1/ : Means within a column followed by the same letter are not significantly different at 5% level by the Duncan's New Multiple Range Test(DNMRT).

담수직파재배(표 10)의 출수기 엽색은 시제품(SRF-100)구에서 낮았으나, 다른 처리간에는 비슷했으며, 출수기는 8월 17일로 처리간에 차이가 없었

다. 간장은 LCU구와 Meister구에서 74.4cm로 다소 컸으나, 수장은 처리간에 차이가 없었다.

Table 10. Leaf color, heading date, culm and panicle length of rice treated with slow-released N fertilizer at direct seeding on flooded soil

| Treatment | Leaf color (SPAD) | Heading date | Culm length (cm) | Panicle length (cm) |
|---------------|----------------------|--------------|------------------|---------------------|
| None-N | 31.3 b ^{1/} | 8. 19 | 65.1 b | 17.0 b |
| Urea(control) | 38.5 a | 8. 17 | 68.4 ab | 18.2 a |
| SRF-100 | 38.1 a | 8. 17 | 70.4 ab | 18.5 a |
| SRF-70 | 35.8 ab | 8. 17 | 68.6 ab | 18.1 a |
| LCU | 39.4 a | 8. 17 | 74.4 a | 18.6 a |
| Meister | 41.0 a | 8. 17 | 74.4 a | 18.8 a |

1/:The same as in Table 9.

건답직파재배(표 11)의 출수기 엽색은 요소구가 완효성비료구(SRF-100, SRF-70, LCU, Meister))보다 높았다. 출수기는 요소구와 Meister구가 8월 20로 다른 처리구보다 1일 빨랐다. 간장은 LCU구(76.3cm)와 Meister구(75.1cm)에서 다른 처리구보다 다소 컸으나, 수장은 처리간에 차이가 없었다.

다.

Table 11. Leaf color, heading date, culm and panicle length of rice treated with slow-released N fertilizer at direct seeding on dry soil.

| Treatment | Leaf color (SPAD) | Heading date | Culm length (cm) | Panicle length (cm) |
|---------------|----------------------|--------------|------------------|---------------------|
| None-N | 27.3 c ^{1/} | 8. 21 | 51.8 b | 16.2 b |
| Urea(control) | 36.8 a | 8. 20 | 61.8 ab | 18.3 a |
| SRF-100 | 32.5 ab | 8. 21 | 67.3 ab | 18.4 a |
| SRF-70 | 29.9 bc | 8. 21 | 64.3 ab | 18.3 a |
| LCU | 33.9 ab | 8. 21 | 76.3 a | 18.4 a |
| Meister | 33.4 ab | 8. 20 | 75.1 a | 18.8 a |

1/:The same as in Table 9.

3) 수량 및 수량구성요소

재배양식에 따른 수량구성요소인 주당수수, m²당 수수, 1수립수, 등숙율, 천립중 등과 현미수량은 표 12, 표 13, 표 14에서와 같다. 이양재배(표 12)에서는 주당수수는 LCU구에서 19.1개로 가장 많았고, 주당수수는 무질소구를 제외하면 처리간에 차이가 없었다. 등숙율은 Meister구

(87.9%), 천립중은 요소구(21.8g)에서 다른 처리구보다 다소 높았다. 수량은 Meister구에서 673kg/10a로 가장 높았으며, 시제품(SRF-100)구와 LCU구도 요소구보다는 수량이 높았다,

Table 12. Yield and yield components of rice at machine transplanting.

| Treatment | No. of panicles /plant | No. of spikelets /panicle | % ripened grains (%) | 1000-grain wt. (g) | Yield in brown rice (kg/10a) |
|---------------|------------------------|---------------------------|----------------------|--------------------|------------------------------|
| None-N | 9.8 c | 50 b | 80.3 d | 20.6 b | 471 c |
| Urea(control) | 17.9 ab | 81 a | 88.0 ab | 21.8 a | 587 b |
| SRF-100 | 17.4 b | 81 a | 86.7 cd | 21.3 ab | 627 ab |
| SRF-70 | 17.3 b | 77 a | 87.6 c | 21.3 ab | 556 b |
| LCU | 19.1 a | 85 a | 85.3 cd | 21.2 ab | 637 ab |
| Meister | 18.6 ab | 88 a | 89.7 a | 21.4 ab | 673 a |

1/:The same as in Table 9.

담수직파재배(표 13)에서는 m^2 당수수는 무질소구를 제외하면 처리구간에 비슷하였으나, 시제품(SRF-70)구에서 다소 낮았다. 1수립수는 Meister구(86개)에서 가장 높았으며, 등숙율과 천립중은 무질소구를 제외하면 처리구간에 차이가 없었다. 수량은 Meister구에서 534kg/10a로 가장 높았으며, 무질소구를 제외하면 다른 처리구간에는 비슷하였다.

Table 13. Yield and yield components of rice at direct seeding on flooded soil

| Treatment | No. of panicles /m ² | No. of spikelets /panicle | % ripened grains (%) | 1000 -grain wt. (g) | Yield in brown rice (kg/10a) |
|---------------|---------------------------------|---------------------------|----------------------|---------------------|------------------------------|
| None-N | 342 b ^{1/} | 53 c | 73.6 b | 18.3 b | 426 b |
| Urea(control) | 499 a | 81 ab | 87.0 a | 20.8 a | 507 ab |
| SRF-100 | 512 a | 76 ab | 86.7 a | 20.7 a | 514 ab |
| SRF-70 | 435 ab | 72 b | 89.0 a | 21.0 a | 472 ab |
| LCU | 502 a | 81 ab | 88.3 a | 20.5 a | 490 ab |
| Meister | 535 a | 86 a | 87.7 a | 20.8 a | 534 a |

1/:The same as in Table 9.

건답직파재배(표 14)에서는 m²당수수, 1수립수, 등숙율 등은 무질소구를 제외하면 처리구간에 비슷하였다. 천립중은 요소구와 시제품(SRF-70)구에서 다소 낮았으나, 다른 처리구간에는 차이가 없었다. 수량은 Meister구에서 558kg/10a로 다소 높았지만, 무질소구를 제외하면 다른 처리구간에 유의성이 없었다.

Table 14. Yield and yield components of rice at direct seeding on dry soil.

| Treatment | No. of panicles /m ² | No. of spikelets /panicle | % ripened grains (%) | 1000 -grain wt. (g) | Yield in brown rice (g/pot) |
|---------------|---------------------------------|---------------------------|----------------------|---------------------|-----------------------------|
| None-N | 268 b ^{1/} | 51 b | 72.7 b | 18.1 b | 325 b |
| Urea(control) | 408 a | 73 a | 81.3 a | 20.5 ab | 513 a |
| SRF-100 | 416 a | 69 a | 81.6 a | 20.8 a | 501 a |
| SRF-70 | 396 a | 66 a | 82.0 a | 20.3 ab | 476 a |
| LCU | 412 a | 69 a | 82.7 a | 20.9 a | 523 a |
| Meister | 478 a | 76 a | 83.0 a | 21.1 a | 558 a |

1/:The same as in Table 9.

4) 출수기와 수확기의 식물체중 무기성분 함량

재배양식에 따른 출수기와 수확기의 식물체중 무기성분의 함량은 표 15, 표 16, 표 17, 표 18, 표19, 표 20과 같다. 이앙재배는 출수기(표 15)의 시제품(SRF-100)구에서는 전질소와 석회 함량은 높았으나, 가리 함량은 낮았다. 다른 성분 함량은 처리구간에 비슷하였다. 수확기(표 16)의 종실 중에는 시제품(SRF-100)구에서는 전질소와 인산 함량은 요소구보다 낮았으

나 다른 성분 함량은 비슷하였다. 짚중에는 인산, 가리 함량이 요소구보다 다소 높았지만 전질소, 석회, 고토 등의 함량은 낮았다.

Table 15. Chemical components in the whole plant in the heading stage of rice treated with slow-released N fertilizer at machine transplanting.

| Treatment | T-N | P ₂ O ₅ | K ₂ O | CaO | MgO |
|---------------|-------|-------------------------------|------------------|-------|-------|
| | ----- | ----- | -- % -- | ----- | ----- |
| None-N | 0.91 | 0.57 | 1.58 | 0.23 | 0.22 |
| Urea(control) | 2.13 | 0.67 | 1.52 | 0.31 | 0.23 |
| SRF-100 | 2.14 | 0.66 | 1.47 | 0.34 | 0.24 |
| SRF-70 | 2.09 | 0.65 | 1.43 | 0.30 | 0.28 |
| LCU | 2.12 | 0.59 | 1.76 | 0.31 | 0.23 |
| Meister | 2.12 | 0.70 | 1.64 | 0.30 | 0.25 |

Table 16. Chemical components in the grain and straw of rice at harvest treated with slow-released N fertilizer at machine trans-planting.

| Treatment | Grain | | | | | Straw | | | | |
|---------------|-------------|--|-------------------------|-------------|--------------|-------------|--|-------------------------|-------------|--------------|
| | T-N ---- | P ₂ O ₅ ----- | K ₂ O -%- | CaO ---- | MgO ----- | T-N ---- | P ₂ O ₅ ----- | K ₂ O -%- | CaO ---- | MgO ----- |
| None-N | 0.87 | 0.78 | 0.17 | 0.03 | 0.15 | 0.65 | 0.20 | 1.23 | 0.44 | 0.18 |
| Urea(control) | 2.23 | 0.78 | 0.14 | 0.04 | 0.15 | 1.16 | 0.25 | 1.22 | 0.41 | 0.22 |
| SRF-100 | 2.04 | 0.73 | 0.19 | 0.03 | 0.14 | 1.01 | 0.29 | 1.23 | 0.39 | 0.18 |
| SRF-70 | 1.93 | 0.72 | 0.13 | 0.04 | 0.11 | 1.00 | 0.21 | 1.13 | 0.43 | 0.18 |
| LCU | 2.05 | 0.64 | 0.22 | 0.03 | 0.19 | 1.07 | 0.21 | 1.23 | 0.35 | 0.21 |
| Meister | 2.05 | 0.66 | 0.18 | 0.03 | 0.15 | 1.09 | 0.23 | 1.33 | 0.43 | 0.21 |

담수직파재배에서 출수기(표 17)에는 시제품(SRF-100)구에서 전질소 함량은 요소구보다 낮았으나, 다른 성분 함량은 높았다. 수확기(표 18) 종실 중에는 시제품(SRF-100)구의 전질소 함량은 요소구와 비슷했으나, 다른 성분함량은 높았다. 낱중에는 시제품(SRF-100)구가 전질소 및 석회 함량이 요소구보다 높았다.

Table 17. Chemical components in the whole plant in the heading stage of rice treated with slow-released N fertilizer at direct seeding on flooded soil

| Treatment | T-N | P ₂ O ₅ | K ₂ O | CaO | MgO |
|---------------|-------|-------------------------------|------------------|-------|-------|
| | ----- | ----- | --- % --- | ----- | ----- |
| None-N | 0.89 | 0.62 | 1.55 | 0.30 | 0.25 |
| Urea(control) | 2.13 | 0.64 | 1.41 | 0.24 | 0.23 |
| SRF-100 | 2.12 | 0.67 | 1.54 | 0.32 | 0.25 |
| SRF-70 | 2.11 | 0.66 | 1.66 | 0.29 | 0.31 |
| LCU | 2.13 | 0.67 | 1.57 | 0.28 | 0.27 |
| Meister | 2.13 | 0.68 | 1.64 | 0.30 | 0.30 |

Table 18. Chemical components in the grain and straw of rice at harvest treated with slow-released N fertilizer at direct seeding on flooded soil.

| Treatment | Grain | | | | | Straw | | | | |
|---------------|-------------|--|-------------------------|-------------|-------------|-------------|--|-------------------------|-------------|-------------|
| | T-N ---- | P ₂ O ₅ ----- | K ₂ O -%- | CaO ---- | MgO ---- | T-N ---- | P ₂ O ₅ ----- | K ₂ O -%- | CaO ---- | MgO ---- |
| None-N | 0.71 | 0.64 | 0.15 | 0.04 | 0.15 | 0.79 | 0.23 | 1.34 | 0.29 | 0.17 |
| Urea(control) | 1.71 | 0.67 | 0.17 | 0.03 | 0.17 | 1.23 | 0.25 | 1.45 | 0.31 | 0.17 |
| SRF-100 | 1.71 | 0.75 | 0.18 | 0.04 | 0.18 | 1.33 | 0.32 | 1.41 | 0.38 | 0.19 |
| SRF-70 | 1.64 | 0.72 | 0.16 | 0.04 | 0.16 | 1.17 | 0.26 | 1.21 | 0.33 | 0.18 |
| LCU | 1.67 | 0.84 | 0.19 | 0.04 | 0.19 | 1.16 | 0.21 | 1.55 | 0.29 | 0.20 |
| Meister | 1.73 | 0.86 | 0.23 | 0.05 | 0.23 | 1.17 | 0.20 | 1.50 | 0.36 | 0.21 |

건답직파재배에서는 출수기(표 19)의 시제품(SRF-100)구에서 인산 및 가리 함량은 요소구보다 높았으나, 전질소 함량은 낮았고, 석회 및 고토의 함량은 비슷하였다. 수확기(표 20) 종실중에는 요소구에서 전질소, 인산, 가리, 석회, 고토 등의 함량이 다른 처리구에서보다 높았다. 짚중에는 요소구에서 전질소 및 인산 함량은 다른 처리구에서보다 높았으나, 다른 성분 함량은 낮았다.

Table 19. Chemical components in the whole plant in the heading stage of rice treated with slow-released N fertilizer at direct seeding on dry soil.

| Treatment | T-N | P ₂ O ₅ | K ₂ O | CaO | MgO |
|---------------|-------|-------------------------------|------------------|-------|-------|
| | ----- | ----- | -- % -- | ----- | ----- |
| None-N | 0.81 | 0.59 | 1.48 | 0.27 | 0.17 |
| Urea(control) | 2.15 | 0.52 | 1.45 | 0.24 | 0.17 |
| SRF-100 | 2.08 | 0.54 | 1.48 | 0.23 | 0.17 |
| SRF-70 | 2.08 | 0.49 | 1.35 | 0.21 | 0.16 |
| LCU | 2.10 | 0.50 | 1.33 | 0.20 | 0.17 |
| Meister | 2.10 | 0.53 | 1.40 | 0.27 | 0.20 |

Table 20. Chemical components in the grain and straw of rice at harvest treated with slow-released N fertilizer at direct seeding on dry soil.

| Treatment | Grain | | | | | Straw | | | | |
|---------------|-------|-------------------------------|------------------|------|------|-------|-------------------------------|------------------|------|------|
| | T-N | P ₂ O ₅ | K ₂ O | CaO | MgO | T-N | P ₂ O ₅ | K ₂ O | CaO | MgO |
| | ---- | ---- | -%- | ---- | ---- | ---- | ---- | -%- | ---- | ---- |
| None-N | 0.85 | 0.84 | 0.18 | 0.03 | 0.17 | 0.46 | 0.27 | 1.33 | 0.38 | 0.21 |
| Urea(control) | 1.63 | 0.91 | 0.21 | 0.03 | 0.19 | 1.11 | 0.30 | 1.40 | 0.35 | 0.24 |
| SRF-100 | 1.54 | 0.84 | 0.19 | 0.02 | 0.16 | 1.02 | 0.18 | 1.40 | 0.38 | 0.23 |
| SRF-70 | 1.53 | 0.72 | 0.13 | 0.02 | 0.14 | 1.01 | 0.24 | 1.47 | 0.43 | 0.23 |
| LCU | 1.58 | 0.72 | 0.15 | 0.02 | 0.14 | 1.06 | 0.26 | 1.79 | 0.39 | 0.23 |
| Meister | 1.53 | 0.65 | 0.12 | 0.01 | 0.12 | 1.11 | 0.26 | 1.63 | 0.41 | 0.29 |

5) 수확기의 식물체중 질소흡수량과 질소 이용율

재배양식에 따른 수확기의 질소흡수량과 질소이용율은 표 21, 표 22, 표 23과 같다. 이앙재배(표 21)의 질소흡수량은 Meister구 2.90g/plant, LCU 구 2.77g/plant로서 요소구보다 높았으나, 시제품(SRF-100)구와는 같았다. 질소이용율은 질소흡수량과 같은 경향이였다.

Table 21. Nitrogen uptake and efficiency of rice at the harvest treated with slow-released N fertilizer at machine transplanting.

| Treatment | Nitrogen uptake /plant (g) | Nitrogen efficiency (%) |
|---------------|----------------------------|-------------------------|
| None-N | 1.00 (40) ^{1/} | - |
| Urea(control) | 2.51 (100) | 38.7 |
| SRF-100 | 2.51 (100) | 39.4 |
| SRF-70 | 2.11 (84) | 36.9 |
| LCU | 2.77 (110) | 43.5 |
| Meister | 2.90 (116) | 44.3 |

1/: Index

담수직파재배(표 22)의 질소흡수량은 Meister구 2.77g/plant, 시제품(SRF-100)구 2.47g/plant로서 요소구보다 높았으나, 시제품(SRF-70)구와 LCU구는 다소 낮았다. 질소이용율은 질소흡수량과 같은 경향이였다.

Table 22. Nitrogen uptake and efficiency of rice at the harvest treated with slow-released N fertilizer at direct seeding on flooded soil.

| Treatment | Nitrogen uptake /plant (g) | Nitrogen efficiency (%) |
|---------------|----------------------------|-------------------------|
| None-N | 0.80 (34) ^{1/} | - |
| Urea(control) | 2.31 (100) | 37.2 |
| SRF-100 | 2.47 (107) | 37.5 |
| SRF-70 | 2.10 (91) | 32.2 |
| LCU | 2.22 (96) | 35.0 |
| Meister | 2.77 (120) | 40.3 |

1/: Index

건답직파재배(표 23)의 질소흡수량은 Meister구 2.57g/plant, LCU구 1.97g/plant로서 요소구보다 높았으나, 시제품(SRF-100, SRF-70)구는 다소 낮았다. 질소이용율은 질소흡수량과 같은 경향이였다.

Table 23. Nitrogen uptake and efficiency of rice at the harvest treated with slow-released N fertilizer at direct seeding on dry soil.

| Treatment | Nitrogen uptake /plant (g) | Nitrogen efficiency (%) |
|---------------|-------------------------------|----------------------------|
| None-N | 0.79 (41) ^{1/} | - |
| Urea(control) | 1.91 (100) | 34.5 |
| SRF-100 | 1.86 (97) | 30.8 |
| SRF-70 | 1.71 (90) | 28.2 |
| LCU | 1.97 (103) | 37.2 |
| Meister | 2.57 (134) | 42.7 |

1/: Index

6) 출수기 토양 및 시험 후 토양의 이화학적

재배양식에 따른 출수기 토양과 시험 후 토양의 이화학적은 표 24, 표 25, 표 26, 표 27, 표 28, 표 29과 같다. 이양재배에서 출수기의 토양 이화학적(표 24)은 시제품(SRF-100, SRF-70)구 다른 처리구에 비해서 EC가 다소 높았으나, 다른 성분들은 비슷하였다.

Table 24. Soil chemical properties of machine transplanting treated with slow-released N fertilizer at heading stage.

| Treatment | pH (1:5) | EC. (ds/m) | O.M. (%) | T-N (%) | Av. P ₂ O ₅ (mg/kg) | C. E. C. (cmol/kg) | Ex. cation (cmol/kg) | | |
|-------------------|-------------|---------------|-------------|------------|--|-----------------------|-------------------------|------|------|
| | | | | | | | Ca | Mg | K |
| None-N | 6.1 | 0.29 | 2.13 | 0.13 | 88 | 9.11 | 3.87 | 1.25 | 0.35 |
| Urea (control) | 6.3 | 0.29 | 2.24 | 0.14 | 90 | 9.12 | 3.75 | 1.30 | 0.34 |
| SRF-100 | 6.2 | 0.32 | 2.26 | 0.15 | 91 | 9.04 | 3.98 | 1.50 | 0.34 |
| SRF-70 | 6.2 | 0.31 | 2.18 | 0.14 | 94 | 9.09 | 4.08 | 1.51 | 0.39 |
| LCU | 6.2 | 0.28 | 2.29 | 0.14 | 100 | 9.06 | 4.09 | 1.59 | 0.36 |
| Meister | 6.2 | 0.28 | 2.21 | 0.14 | 99 | 9.01 | 3.85 | 1.57 | 0.41 |

이앙재배에서 수확 후 토양의 이화학적(표 25)은 시제품(SRF-100)구가 다른 처리구에 비해서 EC가 높았으며, 전질소 함량은 요소구에 비해서 완효성비료(SRF-100, SRF-70, LCU, Meister)구가 다소 높았으나, 완효성비료 간에는 차이가 없었다. 그 외 다른 성분들은 처리간에 차이가 없었다.

Table 25. Soil chemical properties of machine transplanting treated with slow-released N fertilizer after harvest.

| Treatment | pH (1:5) | EC. (ds/m) | O.M. (%) | T-N (%) | Av. P ₂ O ₅ (mg/kg) | C. E. C. (cmol/kg) | Ex. cation (cmol/kg) | | |
|-------------------|-------------|---------------|-------------|------------|--|-----------------------|-------------------------|------|------|
| | | | | | | | Ca | Mg | K |
| None-N | 5.8 | 0.40 | 2.36 | 0.12 | 70 | 8.43 | 3.54 | 1.49 | 0.38 |
| Urea (control) | 5.7 | 0.45 | 2.34 | 0.13 | 70 | 8.24 | 3.97 | 1.28 | 0.42 |
| SRF-100 | 5.7 | 0.54 | 2.41 | 0.15 | 81 | 8.33 | 3.68 | 1.39 | 0.35 |
| SRF-70 | 5.7 | 0.49 | 2.43 | 0.15 | 89 | 8.14 | 3.50 | 1.13 | 0.46 |
| LCU | 5.7 | 0.48 | 2.45 | 0.15 | 91 | 8.24 | 3.10 | 1.22 | 0.42 |
| Meister | 5.7 | 0.46 | 2.45 | 0.15 | 79 | 8.23 | 3.30 | 1.27 | 0.35 |

담수직파재에서는 출수기(표 26)의 토양의 이화학성은 시제품(SRF-100) 구 다른 처리구에 비해서 EC가 다소 높았으나, 다른 성분들은 비슷하였다.

Table 26. Soil chemical properties of direct seeding on flooded soil treated with slow-released N fertilizer at heading stage.

| Treatment | pH (1:5) | EC. (ds/m) | O.M. (%) | T-N (%) | Av. P ₂ O ₅ (mg/kg) | C.E.C. (cmol/kg) | Ex. cation (cmol/kg) | | |
|-------------------|-------------|---------------|-------------|------------|--|---------------------|-------------------------|------|------|
| | | | | | | | Ca | Mg | K |
| None-N | 6.3 | 0.25 | 2.12 | 0.12 | 95 | 8.22 | 3.24 | 1.29 | 0.52 |
| Urea (control) | 6.3 | 0.30 | 2.15 | 0.14 | 98 | 8.38 | 3.85 | 1.30 | 0.58 |
| SRF-100 | 6.4 | 0.38 | 2.29 | 0.15 | 99 | 8.50 | 3.71 | 1.53 | 0.50 |
| SRF-70 | 6.3 | 0.33 | 2.25 | 0.14 | 99 | 8.32 | 3.98 | 1.39 | 0.52 |
| LCU | 6.3 | 0.34 | 2.30 | 0.15 | 100 | 8.07 | 3.86 | 1.40 | 0.57 |
| Meister | 6.3 | 0.32 | 2.30 | 0.14 | 98 | 8.32 | 3.97 | 1.43 | 0.52 |

담수직파재배의 수확 후(표 27) 토양의 이화학성은 시제품(SRF-100)구 가 다른 처리구에 비해서 EC가 높았으며, 그 외 다른 성분들은 처리간에 차이가 없었다.

Table 27. Soil chemical properties of direct seeding on flooded soil treated with slow-released N fertilizer after harvest.

| Treatment | pH (1:5) | EC. (ds/m) | O.M. (%) | T-N (%) | Av. P ₂ O ₅ (mg/kg) | C.E.C. (cmol/kg) | Ex. cation (cmol/kg) | | |
|-------------------|-------------|---------------|-------------|------------|--|---------------------|-------------------------|------|------|
| | | | | | | | Ca | Mg | K |
| None-N | 5.6 | 0.43 | 2.44 | 0.14 | 75 | 8.92 | 3.75 | 1.95 | 0.27 |
| Urea (control) | 5.7 | 0.46 | 2.49 | 0.15 | 82 | 8.62 | 3.94 | 1.66 | 0.23 |
| SRF-100 | 5.5 | 0.52 | 2.47 | 0.15 | 83 | 9.13 | 4.05 | 1.17 | 0.31 |
| SRF-70 | 5.6 | 0.49 | 2.55 | 0.15 | 80 | 8.83 | 4.02 | 1.82 | 0.35 |
| LCU | 5.7 | 0.49 | 2.48 | 0.14 | 82 | 9.22 | 4.23 | 1.22 | 0.23 |
| Meister | 5.6 | 0.51 | 2.50 | 0.15 | 79 | 9.33 | 3.85 | 1.30 | 0.35 |

건답직파재에서는 출수기(표 28) 토양의 이화학적은 시제품(SRF-100)구가 다른 처리구에 비해서 EC가 높았으며, 그 외 다른 성분들은 처리간에 차이가 없었다.

Table 28. Soil chemical properties of direct seeding on dry soil treated with slow-released N fertilizer at heading stage.

| Treatment | pH (1:5) | EC. (ds/m) | O.M. (%) | T-N (%) | Av. P ₂ O ₅ (mg/kg) | C.E.C. (cmol/kg) | Ex. cation (cmol/kg) | | |
|-------------------|-------------|---------------|-------------|------------|--|---------------------|-------------------------|------|------|
| | | | | | | | Ca | Mg | K |
| None-N | 5.8 | 0.21 | 1.74 | 0.12 | 86 | 9.28 | 3.91 | 1.29 | 0.38 |
| Urea (control) | 5.9 | 0.23 | 1.87 | 0.12 | 82 | 8.90 | 3.99 | 1.15 | 0.40 |
| SRF-100 | 5.7 | 0.28 | 1.85 | 0.13 | 94 | 8.88 | 3.89 | 1.28 | 0.28 |
| SRF-70 | 5.9 | 0.23 | 1.91 | 0.13 | 86 | 9.29 | 3.91 | 1.27 | 0.29 |
| LCU | 5.9 | 0.26 | 1.90 | 0.13 | 89 | 9.34 | 3.88 | 1.30 | 0.34 |
| Meister | 5.6 | 0.23 | 1.87 | 0.12 | 87 | 8.84 | 3.82 | 1.19 | 0.34 |

건답직파재배의 수확 후(표 29) 토양의 이화학적은 완효성비료(SRF-100, SRF-70, LCU, Meister))구가 요소구에 비해서 EC가 높았으며, 그 외 다른 성분들은 처리간에 차이가 없었다.

Table 29. Soil chemical properties of direct seeding on dry soil treated with slow-released N fertilizer after harvest.

| Treatment | pH (1:5) | EC. (ds/m) | O.M. (%) | T-N (%) | Av. P ₂ O ₅ (mg/kg) | C.E.C. (cmol/kg) | Ex. cation (cmol/kg) | | |
|-------------------|-------------|---------------|-------------|------------|--|---------------------|-------------------------|------|------|
| | | | | | | | Ca | Mg | K |
| None-N | 5.4 | 0.25 | 2.14 | 0.12 | 32 | 9.03 | 3.59 | 1.05 | 0.36 |
| Urea (control) | 5.9 | 0.27 | 2.18 | 0.12 | 33 | 9.13 | 3.81 | 1.18 | 0.35 |
| SRF-100 | 5.8 | 0.30 | 2.12 | 0.13 | 37 | 9.13 | 3.73 | 1.10 | 0.38 |
| SRF-70 | 5.6 | 0.32 | 2.16 | 0.12 | 38 | 9.23 | 3.17 | 1.22 | 0.36 |
| LCU | 5.6 | 0.32 | 2.21 | 0.13 | 38 | 9.48 | 3.64 | 1.11 | 0.38 |
| Meister | 5.7 | 0.30 | 2.25 | 0.12 | 39 | 9.03 | 3.63 | 1.01 | 0.31 |

나. 옥수수(Corn)

1) 파종 후 40일의 엽수, 초장, 엽색

파종 후 40일의 엽수, 초장, 엽색은 표 30과 같다. 엽수는 처리구간에 차이가 없었으나, 초장은 CDU구에서 191cm로 가장 컸으며, 엽색은 무질소구를 제외하면 다른 처리구간에 차이가 없었다.

Table 30. Number of leaf, plant height and leaf color in the leaves of corn treated with slow-released N fertilizer at 40days after sowing.

| Treatment | No. of leaf | Plant height (cm) | Leaf color (SPAD) |
|---------------|-------------|---------------------|----------------------|
| None-N | 11.0 ns | 184 b ^{1/} | 47.9 b ^{1/} |
| Urea(control) | 11.3 | 188 ab | 49.6 a |
| SRF-100 | 11.3 | 190 ab | 50.0 a |
| SRF-70 | 11.1 | 185 ab | 50.9 a |
| CDU | 11.3 | 195 a | 53.2 a |
| U.F. | 11.1 | 191 ab | 50.7 a |

1/:The same as in Table 9.

2) 수량 및 수량구성요소

이삭장, 이삭경, 주당이삭중 및 수량은 표 31과 같다. 이삭장은 U.F. 구

에서 16.3cmfh 가장 길었으며, 무질소구를 제외하면 다른 처리구간에는 차이가 없었다. 이삭경은 시제품(SRF-100, SRF-70)구가 가장 굵었으며, 다른 처리구간에는 차이가 없었다. 이삭중은 이삭장이 길고, 이삭경이 다소 굵었던 시제품(SRF-100), CDU, U.F. 구가 요소구보다 높았다.

Table 31. Yield and yield components of corn.

| Treatment | Ear length (cm) | Ear diameter (mm) | Ear fre. wt. | |
|---------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------|
| | | | g/plant | kg/10a |
| None-N | 12.9 b ^{1/} | 40.8 b | 178 b ^{1/} | 1246 b |
| Urea(control) | 14.9 ab | 45.5 ab | 203 ab | 1355 ab |
| SRF-100 | 15.9 ab | 46.0 a | 224 a | 1493 a |
| SRF-70 | 14.8 ab | 45.9 a | 215 a | 1333 ab |
| CDU | 15.2 ab | 44.9 ab | 214 a | 1429 a |
| U.F. | 16.3 a | 45.6 ab | 220 a | 1467 a |

1/:The same as in Table 9.

3) 파종 후 40일과 수확기의 식물체중 무기성분 함량

파종 후 40일의 식물체중 무기성분의 함량은 표 32에서와 같다. 시제품(SRF-100)구가 요소구, CDU, U.F. 구보다 전질소 함량은 높았으나, 다른 성분 함량은 처리구간에 비슷하였다.

Table 32. Chemical components in the whole plant of corn treated with slow-released N fertilizer at 40 days after sowing.

| Treatment | T-N | P ₂ O ₅ | K ₂ O -- % -- | CaO | MgO |
|---------------|------|-------------------------------|-----------------------------|------|------|
| None-N | 1.41 | 0.86 | 5.85 | 0.51 | 0.46 |
| Urea(control) | 2.52 | 1.09 | 6.47 | 0.62 | 0.47 |
| SRF-100 | 2.91 | 1.18 | 6.04 | 0.67 | 0.50 |
| SRF-70 | 2.79 | 1.03 | 6.27 | 0.58 | 0.51 |
| CDU | 2.85 | 1.09 | 6.14 | 0.61 | 0.50 |
| U.F. | 2.88 | 1.09 | 6.75 | 0.60 | 0.55 |

그리고 수확기의 종실과 경엽의 무기성분 함량은 표 33에서와 같다. 종실중에는 완효성비료(SRF-100, SRF-70, CDU, U.F.)구에서 요소구에 비해서 전질소 함량이 높았으나, 다른 성분 함량은 처리구간에 차이가 없었다.

Table 33. Chemical components in the grain and shoot treated with slow-released N fertilizer at harvest.

| Treatment | Grain | | | | | Shoot | | | | |
|---------------|-------|-------------------------------|------------------|------|------|-------|-------------------------------|------------------|------|------|
| | T-N | P ₂ O ₅ | K ₂ O | CaO | MgO | T-N | P ₂ O ₅ | K ₂ O | CaO | MgO |
| | ---- | ---- | -%- | ---- | ---- | ---- | ---- | -%- | ---- | ---- |
| None-N | 1.09 | 0.44 | 0.22 | 0.02 | 0.09 | 0.67 | 0.27 | 1.69 | 0.35 | 0.25 |
| Urea(control) | 2.18 | 0.66 | 0.28 | 0.03 | 0.14 | 1.83 | 0.30 | 2.24 | 0.37 | 0.26 |
| SRF-100 | 2.36 | 0.81 | 0.41 | 0.04 | 0.16 | 1.88 | 0.34 | 1.89 | 0.37 | 0.29 |
| SRF-70 | 2.11 | 0.77 | 0.28 | 0.04 | 0.16 | 1.73 | 0.33 | 1.88 | 0.37 | 0.28 |
| CDU | 2.27 | 0.87 | 0.32 | 0.05 | 0.18 | 1.74 | 0.33 | 2.82 | 0.48 | 0.33 |
| U.F. | 2.19 | 0.66 | 0.28 | 0.03 | 0.16 | 1.73 | 0.37 | 2.03 | 0.40 | 0.33 |

4) 수확기의 식물체중 질소흡수량과 질소이용율

수확기의 질소흡수량과 질소이용율은 표 34에서와 같다. 질소흡수량은 시제품(SRF-100)구 2.14g/plant, U.F.구 1.97g/plant로서 요소구보다 높았으나, 시제품(SRF-70)구 1.78g/plant, CDU구 1.92g/plant로서 낮았다. 질소이용율은 질소흡수량과 같은 경향이였다.

Table 34. Nitrogen uptake and efficiency of corn treated with slow-released N fertilizer at harvest.

| Treatment | Nitrogen uptake /plant (g) | Nitrogen efficiency (%) |
|---------------|-------------------------------|----------------------------|
| None-N | 0.71 (36) ^{1/} | - |
| Urea(control) | 1.95 (100) | 33.1 |
| SRF-100 | 2.14 (110) | 38.2 |
| SRF-70 | 1.78 (91) | 30.5 |
| CDU | 1.92 (99) | 32.3 |
| U.F. | 1.97 (101) | 33.6 |

1/: Index

5) 파종후 40일, 시험 후 토양의 이화학적

파종 후 40일의 토양의 이화학적은 표 35에서와 같다. 완효성비료구 (SRF-100, CDU, U.F.)구가 요소구에 비해서 EC가 다소 높았으나, 다른 성분들은 비슷하였다.

Table 35. Soil chemical properties treated with slow-released N fertilizer at 40day after sowing.

| Treatment | pH (1:5) | EC. (ds/m) | O.M. (%) | T-N (%) | Av. P ₂ O ₅ (mg/kg) | C.E.C. (cmol/kg) | Ex. cation (cmol/kg) | | |
|-------------------|-------------|---------------|-------------|------------|--|---------------------|-------------------------|------|------|
| | | | | | | | Ca | Mg | K |
| None-N | 6.6 | 0.29 | 1.30 | 0.14 | 59 | 9.81 | 4.26 | 0.81 | 0.31 |
| Urea (control) | 6.6 | 0.32 | 1.40 | 0.17 | 72 | 9.35 | 4.65 | 1.01 | 0.35 |
| SRF-100 | 6.7 | 0.38 | 1.33 | 0.17 | 81 | 9.28 | 4.29 | 0.81 | 0.40 |
| SRF-70 | 6.6 | 0.30 | 1.52 | 0.16 | 83 | 9.26 | 4.57 | 1.06 | 0.39 |
| CDU | 6.4 | 0.39 | 1.30 | 0.19 | 88 | 9.58 | 4.36 | 1.68 | 0.35 |
| U.F. | 6.7 | 0.36 | 1.39 | 0.19 | 78 | 8.97 | 3.99 | 0.92 | 0.36 |

수확 후 토양의 이화학적 성질은 표 36에서와 같다. 완효성비료구(SRF-100, SRF-70, CDU, U.F.)구가 요소구에 비해서 EC가 다소 높았으나, 다른 성분들은 비슷하였다.

Table 36. Soil chemical properties treated with slow-released N fertilizer after harvest.

| Treatment | pH (1:5) | EC. (ds/m) | O.M. (%) | T-N (%) | Av. P ₂ O ₅ (mg/kg) | C.E.C. (cmol/kg) | Ex. cation (cmol/kg) | | |
|-------------------|-------------|---------------|-------------|------------|--|---------------------|-------------------------|------|------|
| | | | | | | | Ca | Mg | K |
| None-N | 6.4 | 0.31 | 1.23 | 0.14 | 68 | 8.89 | 3.84 | 1.06 | 0.37 |
| Urea (control) | 6.6 | 0.32 | 1.28 | 0.16 | 81 | 9.21 | 4.31 | 1.70 | 0.54 |
| SRF-100 | 6.5 | 0.36 | 1.47 | 0.15 | 80 | 9.21 | 4.14 | 1.62 | 0.33 |
| SRF-70 | 6.5 | 0.39 | 1.42 | 0.13 | 85 | 9.43 | 4.30 | 1.21 | 0.35 |
| CDU | 6.4 | 0.35 | 1.42 | 0.13 | 87 | 9.12 | 4.21 | 1.79 | 0.35 |
| U.F. | 6.4 | 0.38 | 1.38 | 0.15 | 93 | 9.32 | 4.31 | 1.19 | 0.43 |

다. 고추(Red pepper)

1) 정식 후 40일의 초장, 엽색

정식 후 40일의 초장과 엽색은 표 37과 같다. 초장은 U.F. 구에서 58.2cm로서 가장 컸으며, 다른 처리구간에는 비슷하였다. 엽색은 처리구간에 유의성이 없었다.

Table 37. Plant height and leaf color in the leaves of red pepper treated with slow-released N fertilizer at 40days after sowing.

| Treatment | Plant height (cm) | Leaf color (SPAD) |
|---------------|----------------------|-------------------|
| None-N | 53.7 b ^{1/} | 43.9 b |
| Urea(control) | 55.0 ab | 50.1 a |
| SRF-100 | 55.9 ab | 52.1 a |
| SRF-70 | 54.8 ab | 50.2 a |
| CDU | 54.2 ab | 50.9 a |
| U.F. | 58.2 a | 52.1 a |

1/:The same as in Table 9.

2) 수량 및 수량구성요소

과장, 과경, 개체당과수, 과당, 주당 및 단위면적당 속과중은 표 38과 같다. 과장은 처리구간에 차이가 없었다. 과경은 요소구가 20.2mm로서 완효성비료(SRF-100, SRF-70, CDU, U.F.)구에 비해서 높았다. 개체당과수는 시제품(SRF-70)구와 무질소구를 제외하면 다른 처리구간에 유의성이 없었다. 수량은 무질소구를 제외하면 다른 처리구간에 유의성이 없었다.

Table 38. Yield and yield components of red pepper.

| Treatment | Fruit length (cm) | Fruit diameter (mm) | No. of fruits /plant | Fruit fresh wt. | | |
|---------------|-------------------|----------------------|----------------------|-----------------|-----------|----------|
| | | | | (g/fruit) | (g/plant) | (kg/10a) |
| None-N | 10.4 ns | 18.1 c ^{1/} | 19.0 b | 10.4 b | 197 b | 658 b |
| Urea(control) | 10.9 | 20.2 a | 24.8 a | 12.7 a | 313 a | 1041 a |
| SRF-100 | 10.7 | 19.5 ab | 24.2 a | 13.0 a | 323 a | 1078 a |
| SRF-70 | 10.6 | 19.2 b | 22.9 ab | 13.4 a | 298 a | 992 a |
| CDU | 10.7 | 19.4 b | 23.6 a | 13.4 a | 315 a | 1049 a |
| U.F. | 11.1 | 19.7 ab | 24.9 a | 13.9 a | 348 a | 1159 a |

1/ : The same as in Table 9.

3) 정식 후 40일과 수확기의 식물체중 무기성분 함량

정식 후 40일의 식물체중 무기성분의 함량은 표 39와 같다. 과실중에는 전질소 함량이 시제품(SRF-100)구와 요소구간에는 같았으며, CDU구와 U.F. 구에 비해서 낮았다. 경영중에서는 무질소구와 시제품(SRF-70)구를 제외하면 전질소 함량이 다른 처리간에 비슷하였다.

Table 39. Chemical components in the fruit and shoot of red pepper treated with slow-released N fertilizer at 40 days after transplanting.

| Treatment | Fruit | | | | | Shoot | | | | |
|---------------|-------|-------------------------------|------------------|-------|-------|-------|-------------------------------|------------------|-------|-------|
| | T-N | P ₂ O ₅ | K ₂ O | CaO | MgO | T-N | P ₂ O ₅ | K ₂ O | CaO | MgO |
| | ---- | ----- | -%- | ----- | ----- | ---- | ----- | -%- | ----- | ----- |
| None-N | 1.6 | 0.85 | 2.63 | 0.20 | 0.25 | 1.7 | 0.41 | 2.71 | 1.39 | 0.71 |
| Urea(control) | 1.8 | 0.97 | 2.86 | 0.23 | 0.26 | 2.1 | 0.45 | 3.56 | 1.53 | 0.88 |
| SRF-100 | 1.8 | 0.96 | 3.03 | 0.24 | 0.26 | 2.2 | 0.46 | 3.53 | 1.62 | 0.88 |
| SRF-70 | 1.6 | 0.86 | 2.86 | 0.24 | 0.26 | 1.9 | 0.44 | 3.22 | 1.46 | 0.74 |
| CDU | 2.2 | 0.84 | 3.15 | 0.23 | 0.27 | 2.1 | 0.48 | 3.24 | 1.90 | 1.00 |
| U.F. | 2.1 | 0.88 | 2.93 | 0.25 | 0.25 | 2.1 | 0.53 | 3.61 | 1.60 | 0.81 |

그리고 수확기에 과실과 경엽중의 무기성분 함량은 표 40에서와 같다. 과실중에서는 시제품(SRF-100)구가 요소구와 완효성비료구보다 인산, 고토의 함량은 많았으나 질소, 가리, 석회의 함량은 비슷하였다. 그러나 경엽중에서는 가리, 석회, 고토의 함량은 많았으나, 다른 성분들의 함량은 낮았다.

Table 40. Chemical components in the fruit and shoot of red pepper treated with slow-released N fertilizer at harvest.

| Treatment | Fruit | | | | | Shoot | | | | |
|---------------|-------|-------------------------------|------------------|------|-------|-------|-------------------------------|------------------|------|-------|
| | T-N | P ₂ O ₅ | K ₂ O | CaO | MgO | T-N | P ₂ O ₅ | K ₂ O | CaO | MgO |
| | ---- | ----- | -%- | ---- | ----- | ---- | ----- | -%- | ---- | ----- |
| None-N | 1.61 | 0.61 | 2.25 | 0.12 | 0.20 | 0.73 | 0.52 | 2.09 | 1.16 | 0.53 |
| Urea(control) | 2.92 | 0.69 | 2.53 | 0.14 | 0.21 | 2.10 | 0.57 | 2.58 | 1.57 | 0.67 |
| SRF-100 | 2.88 | 0.74 | 2.50 | 0.14 | 0.22 | 1.92 | 0.57 | 2.35 | 1.64 | 0.67 |
| SRF-70 | 2.81 | 0.72 | 2.41 | 0.14 | 0.20 | 1.90 | 0.55 | 2.45 | 1.56 | 0.66 |
| CDU | 2.75 | 0.68 | 2.45 | 0.15 | 0.21 | 2.01 | 0.56 | 2.36 | 1.48 | 0.62 |
| U.F. | 2.95 | 0.67 | 2.47 | 0.13 | 0.21 | 2.10 | 0.62 | 2.41 | 1.24 | 0.63 |

4) 수확기의 식물체중 질소흡수량, 질소 이용율

수확기의 질소흡수량과 질소이용율은 표 41과 같다. 질소흡수량은 U.F. 구에서 5.17g/plant, 시제품(SRF-100)구 4.91g/plant로서 요소구에 비해서 높았으나, 다른 처리간에는 차이가 없었다. 질소이용율은 질소흡수량과 같은 경향이였다.

Table 41. Nitrogen uptake and efficiency of red pepper treated with slow-released N fertilizer at harvest.

| Treatment | Nitrogen uptake /plant (g) | Nitrogen efficiency (%) |
|---------------|-------------------------------|----------------------------|
| None-N | 2.20 (47) ^{1/} | - |
| Urea(control) | 4.67 (100) | 38.8 |
| SRF-100 | 4.91 (105) | 42.8 |
| SRF-70 | 4.61 (99) | 38.2 |
| CDU | 4.67 (100) | 39.0 |
| U.F. | 5.17 (111) | 46.9 |

1/: Index

5) 파종 후 40일, 시험 후 토양의 이화학적

파종 후 40일의 토양의 이화학적은 표 42에서와 같다. 요소구가 완효성 비료(SRF-100, SRF-70, CDU, U.F)구에 비해서 EC가 높았으며, 다른 성분 함량은 처리간에 비슷했다.

Table 42. Soil chemical properties treated with slow-released N fertilizer at 40day after sowing.

| Treatment | pH (1:5) | EC. (ds/m) | O.M. (%) | T-N (%) | Av. P ₂ O ₅ (mg/kg) | C.E.C. (cmol/kg) | Ex. cation (cmol/kg) | | |
|-------------------|-------------|---------------|-------------|------------|--|---------------------|-------------------------|------|------|
| | | | | | | | Ca | Mg | K |
| None-N | 6.4 | 0.22 | 1.50 | 0.15 | 63 | 8.95 | 3.89 | 1.40 | 0.26 |
| Urea (control) | 6.5 | 0.36 | 1.51 | 0.18 | 108 | 9.41 | 4.16 | 1.57 | 0.38 |
| SRF-100 | 6.5 | 0.35 | 1.50 | 0.19 | 100 | 9.31 | 4.38 | 1.43 | 0.20 |
| SRF-70 | 6.7 | 0.32 | 1.50 | 0.18 | 90 | 9.12 | 4.59 | 1.21 | 0.36 |
| CDU | 6.3 | 0.33 | 1.67 | 0.18 | 92 | 9.43 | 4.25 | 1.32 | 0.39 |
| U.F. | 6.5 | 0.31 | 1.55 | 0.20 | 86 | 9.14 | 4.48 | 1.50 | 0.28 |

수확 후 토양의 이화학성은 표 43에서와 같다. 요소구가 완효성비료 (SRF-100, SRF-70, CDU, U.F)구에 비해서 EC가 낮으며, 다른 성분 함량은 처리간에 비슷했다.

Table 43. Soil chemical properties treated with slow-released N fertilizer after harvest.

| Treatment | pH (1:5) | EC. (ds/m) | O.M. (%) | T-N (%) | Av. P ₂ O ₅ (mg/kg) | C.E.C. (cmol/kg) | Ex. cation (cmol/kg) | | |
|-------------------|-------------|---------------|-------------|------------|--|---------------------|-------------------------|------|------|
| | | | | | | | Ca | Mg | K |
| None-N | 6.6 | 0.16 | 1.04 | 0.13 | 95 | 8.75 | 4.46 | 1.79 | 0.23 |
| Urea (control) | 6.6 | 0.21 | 1.28 | 0.17 | 99 | 9.10 | 4.36 | 1.84 | 0.25 |
| SRF-100 | 6.5 | 0.18 | 1.42 | 0.15 | 102 | 9.21 | 4.32 | 1.76 | 0.31 |
| SRF-70 | 6.7 | 0.16 | 1.42 | 0.17 | 97 | 9.10 | 5.77 | 1.11 | 0.27 |
| CDU | 6.6 | 0.18 | 1.23 | 0.18 | 99 | 9.04 | 4.79 | 1.44 | 0.32 |
| U.F. | 6.5 | 0.19 | 1.32 | 0.20 | 96 | 9.03 | 4.55 | 1.80 | 0.39 |

라. 배추(Chinese cabbage)

1) 정식 후 40일의 엽수, 최엽장, 엽색

정식 후 40일의 엽수, 최엽장, 엽색은 표 44와 같다. 엽수는 시제품(SRF-100)구가 요소구와 다른 완효성비료(SRF-70, CDU, U.F.)구보다 높았으나, 최엽장과 엽색은 무질소구를 제외하면 처리구간에 비슷하였다.

Table 44. Number of leaf per head, maximum plant height and leaf color in the leaves of chinese cabbage treated with slow-released N fertilizer at 40days after transplanting.

| Treatment | No. of leaf /head | Maxi. plant height(cm) | Leaf color (SPAD) |
|---------------|----------------------|------------------------|-------------------|
| None-N | 10.4 b ^{1/} | 28.1 b | 28.3 b |
| Urea(control) | 12.1 ab | 35.8 a | 32.8 a |
| SRF-100 | 12.4 a | 37.1 a | 34.6 a |
| SRF-70 | 12.3 a | 37.3 a | 33.8 a |
| CDU | 11.8 ab | 36.8 a | 35.1 a |
| U.F. | 11.8 ab | 36.4 a | 33.5 a |

1/:The same as in Table 9.

2) 구고, 구폭, 엽수 및 생체중

구고, 구폭, 엽수, 구당 및 단위면적당 생체중 표 45에서와 같다. 구폭은 시제품(SRF-100, SRF-70)구, 완효성비료구와 요소구간에 차이가 없었으나, 엽수는 시제품(SRF-100)구가 다소 많았다. 구고와 생체중은 무질소구를 제외하면 다른 처리구간에 유의성이 없었다.

Table 45. Length and width of head, number of leaf per head and fresh weight of Chinese cabbage.

| Treatment | Head length (cm) | Head width (cm) | No. of leaf /head | Fresh wt. | |
|---------------|----------------------|-----------------|-------------------|-----------|----------|
| | | | | (g/head) | (kg/10a) |
| None-N | 28.1 b ^{1/} | 25.1 ns | 36.6 b | 1000 b | 5556 b |
| Urea(control) | 35.8 a | 28.5 | 46.6 ab | 1310 a | 7275 a |
| SRF-100 | 37.1 a | 31.9 | 46.5 a | 1306 a | 7271 a |
| SRF-70 | 37.3 a | 31.2 | 45.7 a | 1297 a | 7103 a |
| CDU | 36.8 a | 30.0 | 47.2 ab | 1295 a | 7294 a |
| U.F. | 36.4 a | 32.4 | 47.2 ab | 1327 a | 7371 a |

1/ ; The same as in Table 9.

3) 정식 후 40일과 수확기의 식물체중 무기성분 함량

정식 후 40일과 수확기의 식물체중 무기성분의 함량은 표 46에서와 같다. 정식 후 40일에는 전질소는 시제품(SRF-100)구와 요소구는 다른 완효성비료(SRF-70, CDU, U.F.)구보다 높았고, 인산, 고토, 가리와 석회 함량은 낮았다. 수확기에는 시제품(SRF-100)구가 다른 처리구보다 가리 및 고토의 함량이 높았으며 다른 성분들의 함량은 낮았다.

Table 46. Chemical components in the head of Chinese cabbage treated with slow-released N fertilizer at 40days after transplant and harvest.

| Treatment | 40days after transplant | | | | | harvest | | | | |
|---------------|-------------------------|-------------------------------|------------------|-------|-------|---------|-------------------------------|------------------|-------|-------|
| | T-N | P ₂ O ₅ | K ₂ O | CaO | MgO | T-N | P ₂ O ₅ | K ₂ O | CaO | MgO |
| | ---- | ----- | -%- | ----- | ----- | ---- | ----- | -%- | ----- | ----- |
| None-N | 1.31 | 0.94 | 6.47 | 2.84 | 0.49 | 1.11 | 0.73 | 3.54 | 1.83 | 0.37 |
| Urea(control) | 2.92 | 0.99 | 7.76 | 3.38 | 0.68 | 2.71 | 1.67 | 4.75 | 2.34 | 0.42 |
| SRF-100 | 2.91 | 0.95 | 6.43 | 2.95 | 0.67 | 2.59 | 1.26 | 4.93 | 2.26 | 0.44 |
| SRF-70 | 2.63 | 0.93 | 6.65 | 3.00 | 0.62 | 2.26 | 0.98 | 3.75 | 2.02 | 0.46 |
| CDU | 2.72 | 1.03 | 7.65 | 3.00 | 0.53 | 2.67 | 1.13 | 4.87 | 2.37 | 0.39 |
| U.F. | 2.59 | 1.04 | 6.97 | 3.04 | 0.65 | 2.86 | 1.15 | 4.39 | 2.53 | 0.43 |

4) 수확기의 식물체중 질소흡수량, 질소이용율

수확기의 질소흡수량과 질소이용율은 표 47과 같다. 질소흡수량은 U.F. 구에서 2.09g/plant, 시제품(SRF-100)구 1.92g/plant, CDU구 1.90g/plant 에서 요소구보다 높았다. 질소이용율은 질소흡수량과 같은 경향이였다.

Table 47. Nitrogen uptake and efficiency of red pepper treated with slow-released N fertilizer at harvest.

| Treatment | Nitrogen uptake /plant (g) | Nitrogen efficiency (%) |
|---------------|----------------------------|-------------------------|
| None-N | 0.47 (26) ^{1/} | - |
| Urea(control) | 1.83 (100) | 34.1 |
| SRF-100 | 1.92 (105) | 34.6 |
| SRF-70 | 1.63 (89) | 30.9 |
| CDU | 1.90 (104) | 34.4 |
| U.F. | 2.09 (114) | 36.5 |

1/: Index

5) 정식 후 40일, 시험 후 토양의 이화학적

정식 후 40일, 시험 후 토양의 이화학적은 표 48에서와 같다. 완효성비료(SRF-100, CDU, U.F.)구가 요소구에서 보다 EC가 높았으나, 다른 성분 함량은 다른 처리구간에 차이가 없었다.

Table 48. Soil chemical properties treated with slow-released N fertilizer at 40day after transplanting.

| Treatment | pH (1:5) | EC. (ds/m) | O.M. (%) | T-N (%) | Av. P ₂ O ₅ (mg/kg) | C.E.C. (cmol/kg) | Ex. cation (cmol/kg) | | |
|-------------------|-------------|---------------|-------------|------------|--|---------------------|-------------------------|------|------|
| | | | | | | | Ca | Mg | K |
| None-N | 6.5 | 0.46 | 1.0 | 0.08 | 90 | 9.22 | 4.32 | 0.75 | 0.48 |
| Urea (control) | 6.6 | 0.89 | 0.9 | 0.09 | 89 | 9.34 | 4.24 | 0.87 | 0.51 |
| SRF-100 | 6.2 | 1.17 | 1.0 | 0.09 | 88 | 9.25 | 4.50 | 0.95 | 0.60 |
| SRF-70 | 6.5 | 0.87 | 1.0 | 0.08 | 88 | 9.80 | 4.94 | 0.87 | 0.46 |
| CDU | 6.2 | 1.19 | 1.1 | 0.10 | 99 | 9.20 | 4.60 | 0.97 | 0.51 |
| U.F. | 6.4 | 1.27 | 1.0 | 0.10 | 90 | 9.45 | 4.35 | 0.65 | 0.63 |

수확 후 토양의 이화학성은 표 49에서와 같다. 무질소구와 시제품 (SRF-70)구를 제외하면 다른 처리구간에는 EC가 비슷하였으며 다른 성분 함량은 처리구간에는 비슷하였다.

Table 49. Soil chemical properties treated with slow-released N fertilizer after harvest.

| Treatment | pH (1:5) | EC. (ds/m) | O.M. (%) | T-N (%) | Av. P ₂ O ₅ (mg/kg) | C. E. C. (cmol/kg) | Ex. cation (cmol/kg) | | |
|-------------------|-------------|---------------|-------------|------------|--|-----------------------|-------------------------|------|------|
| | | | | | | | Ca | Mg | K |
| None-N | 6.8 | 0.47 | 1.0 | 0.08 | 77 | 9.60 | 5.05 | 1.81 | 0.54 |
| Urea (control) | 6.5 | 0.59 | 1.1 | 0.10 | 92 | 9.30 | 4.88 | 1.60 | 0.50 |
| SRF-100 | 6.4 | 0.59 | 1.1 | 0.10 | 107 | 10.01 | 4.16 | 1.72 | 0.60 |
| SRF-70 | 6.4 | 0.50 | 1.1 | 0.09 | 85 | 10.20 | 4.56 | 1.81 | 0.50 |
| CDU | 6.5 | 0.61 | 1.1 | 0.09 | 93 | 10.24 | 4.73 | 1.69 | 0.60 |
| U.F. | 6.6 | 0.57 | 1.1 | 0.09 | 90 | 10.20 | 5.72 | 1.45 | 0.60 |

마. 무(Radish)

1) 파종 후 40일의 엽수, 엽장, 엽색

파종 후 40일의 엽수, 엽장, 엽색은 표 50과 같다. 엽수와 엽장은 처리구 간에 유의성이 없었다. 엽색은 완효성비료구(SRF-100, CDU, U.F.)구에서 요소구보다 높았다.

Table 50. Number of leaf per plant, maximum shoot length and leaf color in the leaves of radish treated with slow-released N fertilizer at 40days after sowing.

| Treatment | No. of leaf /plant | Maxi. shoot length(cm) | Leaf color (SPAD) |
|---------------|--------------------|------------------------|-------------------|
| None-N | 5.5 ns | 30.0 ns | 34.9 b1/ |
| Urea(control) | 6.3 | 30.4 | 37.9 ab |
| SRF-100 | 6.4 | 30.7 | 39.0 a |
| SRF-70 | 6.2 | 30.2 | 38.9 ab |
| CDU | 6.1 | 30.1 | 41.4 a |
| U. F. | 6.1 | 30.1 | 39.1 a |

1/:The same as in Table 9.

2) 수량 및 수량구성요소

엽장, 근장, 근경, 근과 엽의 생체중은 표 51에서와 같다. 엽장, 근장, 근경과 근중은 무질소구를 제외하면 다른 처리구간에 유의성이 없었다.

Table 51. Shoot and root length and diameter of root and fresh weight of radish.

| Treatment | Shoot length (cm) | Root length (cm) | Root max. diameter (mm) | Fresh wt. | | |
|---------------|----------------------|------------------|-------------------------|-----------|-----------|----------|
| | | | | Top | Root | Root |
| | | | | (g/plant) | (g/plant) | (kg/10a) |
| None-N | 30.5 b ^{1/} | 13.8 b | 50.3 b | 61 b | 207 b | 1472 b |
| Urea(control) | 37.1 a | 16.6 a | 58.1 a | 87 ab | 269 a | 2244 a |
| SRF-100 | 36.7 a | 15.7 a | 55.3 a | 92 a | 266 a | 2214 a |
| SRF-70 | 36.1 a | 15.8 a | 58.1 a | 75 ab | 259 a | 2156 a |
| CDU | 37.1 a | 16.8 a | 55.7 a | 90 ab | 273 a | 2278 a |
| U.F. | 37.9 a | 15.8 a | 54.5 a | 88 ab | 264 a | 2197 a |

1/ ; The same as in Table 9.

3) 파종 후 40일과 수확기의 식물체중 무기성분 함량

파종 후 40일의 식물체중 무기성분의 함량은 표 52에서와 같다. 시제품 (SRF-100구)가 요소구, CDU, U.F. 구보다 전질소, 인산과 석회 등의 함량은 높았으나, 가리 및 고토의 함량은 다소 낮았다.

Table 52. Chemical components in the whole plant of corn treated with slow-released N fertilizer at 40 days after sowing.

| Treatment | T-N | P ₂ O ₅ | K ₂ O % | CaO | MgO |
|---------------|------|-------------------------------|-----------------------|------|------|
| None-N | 1.54 | 0.70 | 4.28 | 1.69 | 0.40 |
| Urea(control) | 2.65 | 0.80 | 5.74 | 2.56 | 0.40 |
| SRF-100 | 2.79 | 0.98 | 5.81 | 2.14 | 0.50 |
| SRF-70 | 2.71 | 0.91 | 4.63 | 2.06 | 0.41 |
| CDU | 2.78 | 1.08 | 6.47 | 2.57 | 0.53 |
| U.F. | 2.68 | 0.99 | 6.79 | 2.51 | 0.54 |

그리고 수확기의 종실과 경엽중의 무기성분 함량은 표 53에서와 같다. 종실중에는 시제품(SRF-100)구가 다른 완효성비료구보다 질소와 인산 함량만 다소 높았을 뿐 다른 성분들의 함량은 낮았다. 그러나 경엽중에서는 가리 함량만 다소 낮았을 뿐, 다른 성분들의 함량은 비슷하거나 다소 낮았다.

Table 53. Chemical components in the grain and shoot treated with slow-released N fertilizer at harvest.

| Treatment | Shoot | | | | | Root | | | | |
|-------------------|-------------|---------------------------------------|-------------------------|-------------|-------------|-------------|---------------------------------------|-------------------------|-------------|-------------|
| | T-N ---- | P ₂ O ₅ ---- | K ₂ O -%- | CaO ---- | MgO ---- | T-N ---- | P ₂ O ₅ ---- | K ₂ O -%- | CaO ---- | MgO ---- |
| None-N | 0.67 | 1.12 | 3.01 | 2.89 | 0.42 | 0.57 | 1.01 | 3.67 | 0.56 | 0.16 |
| Urea (control) | 1.58 | 1.27 | 3.20 | 3.36 | 0.63 | 1.33 | 1.02 | 4.34 | 0.65 | 0.19 |
| SRF-100 | 1.56 | 1.08 | 3.17 | 2.95 | 0.67 | 1.38 | 1.08 | 4.83 | 0.64 | 0.16 |
| SRF-70 | 1.48 | 0.86 | 2.24 | 2.61 | 0.57 | 1.13 | 0.98 | 4.19 | 0.62 | 0.15 |
| CDU | 1.67 | 0.98 | 2.83 | 2.42 | 0.48 | 1.24 | 0.93 | 4.37 | 0.59 | 0.20 |
| U.F. | 1.69 | 0.99 | 2.88 | 2.60 | 0.52 | 1.33 | 1.03 | 4.26 | 0.68 | 0.17 |

4) 수확기의 식물체중 질소흡수량, 질소 이용율

수확기의 질소흡수량과 질소이용율은 표 54와 같다. 질소흡수량은 완효성비료구(SRF-100, CDU, U.F.)구에서 요소구보다 높았다. 질소이용율은 질소흡수량과 같은 경향이였다.

Table 54. Nitrogen uptake and efficiency of red pepper treated with slow-released N fertilizer at harvest.

| Treatment | Nitrogen uptake /plant (g) | Nitrogen efficiency (%) |
|---------------|-------------------------------|----------------------------|
| None-N | 0.05 (42) ^{1/} | - |
| Urea(control) | 0.12 (100) | 38.0 |
| SRF-100 | 0.13 (108) | 39.9 |
| SRF-70 | 0.11 (92) | 36.3 |
| CDU | 0.13 (108) | 40.7 |
| U.F. | 0.14 (117) | 38.8 |

1/: Index

5) 파종 후 40일, 시험 후 토양의 이화학적

파종 후 40일, 시험 후 토양의 이화학적은 표 55에서와 같다. 완효성비료(SRF-100, SRF-70, CDU, U.F.)구가 요소구보다 높았으며 다른 성분 함량은 처리구간에 비슷하였다.

Table 55: Soil chemical properties treated with slow-released N fertilizer at 40day after sowing.

| Treatment | pH (1:5) | EC. (ds/m) | O.M. (%) | T-N (%) | Av. P ₂ O ₅ (mg/kg) | C. E. C. (cmol/kg) | Ex. cation (cmol/kg) | | |
|-------------------|-------------|---------------|-------------|------------|--|-----------------------|-------------------------|------|------|
| | | | | | | | Ca | Mg | K |
| None-N | 6.7 | 0.33 | 1.0 | 0.07 | 94 | 8.81 | 3.30 | 0.80 | 0.35 |
| Urea (control) | 6.7 | 0.41 | 1.1 | 0.08 | 94 | 9.14 | 3.22 | 0.62 | 0.34 |
| SRF-100 | 6.4 | 0.55 | 0.9 | 0.09 | 90 | 8.96 | 3.74 | 0.88 | 0.35 |
| SRF-70 | 6.6 | 0.53 | 1.0 | 0.09 | 93 | 9.64 | 3.56 | 0.83 | 0.37 |
| CDU | 6.6 | 0.77 | 1.1 | 0.09 | 94 | 8.27 | 3.15 | 0.81 | 0.37 |
| U.F. | 6.3 | 0.74 | 1.2 | 0.10 | 91 | 9.79 | 3.42 | 0.99 | 0.36 |

수확 후 토양의 이화학적 성은 표 56에서와 같다. 완효성비료(SRF-100, SRF-70, CDU, U.F.)구가 요소구보다 높았으며 다른 성분 함량은 처리구간에 비슷하였다.

Table 56. Soil chemical properties treated with slow-released N fertilizer after harvest.

| Treatment | pH (1:5) | EC. (ds/m) | O.M. (%) | T-N (%) | Av. P ₂ O ₅ (mg/kg) | C.E.C. (cmol/kg) | Ex. cation (cmol/kg) | | |
|-------------------|-------------|---------------|-------------|------------|--|---------------------|-------------------------|------|------|
| | | | | | | | Ca | Mg | K |
| None-N | 6.4 | 0.17 | 1.0 | 0.08 | 80 | 9.00 | 4.79 | 0.81 | 0.26 |
| Urea (control) | 6.5 | 0.17 | 1.2 | 0.09 | 72 | 9.51 | 4.27 | 0.58 | 0.28 |
| SRF-100 | 6.3 | 0.23 | 1.0 | 0.08 | 77 | 9.64 | 4.21 | 0.51 | 0.22 |
| SRF-70 | 6.6 | 0.23 | 1.0 | 0.09 | 71 | 9.81 | 4.45 | 0.68 | 0.22 |
| CDU | 6.3 | 0.19 | 1.0 | 0.09 | 74 | 9.51 | 4.87 | 0.56 | 0.22 |
| U.F. | 6.4 | 0.19 | 1.2 | 0.08 | 71 | 9.14 | 4.57 | 0.79 | 0.27 |

4. 결 론

1. 수중 질소용출량은 시제품(SRF)과 LCU는 용출양상이 비슷하였으나, 용출속도는 시제품이 LCU보다 약간 느렸다. Meister는 처리 후 40일까지는 시제품과 LCU보다는 용출속도가 현저히 느렸으나, 그 이후부터는 비슷한 경향이였다.
2. 토양중 질소용출량은 식양토(답수상태)의 경우 수중 질소용출량과 비슷한 용출양상을 보였으나, 사양토(토양수분 10%, 20%, 30%)의 경우 토양수분이 적을수록 용출속도는 느렸다.
3. 재배양식에 따른 벼의 출수기, 출수기 엽색, 간장, 수장은 시제품(SRF-100)구와 요소구간에 차이가 없었다. 옥수수의 파종 후 엽수, 엽장, 엽색은 시제품(SRF-100)구와 요소구간에 차이가 없었다. 고추의 정식 후 초장과 엽색은 시제품(SRF-100)구와 요소구간에 차이가 없었다. 배추의 정식후 40일의 엽수, 최엽장, 엽색은 시제품(SRF-100)구와 요소구간에 차이가 없었다. 무의 엽수, 지상부길이, 엽색은 시제품(SRF-100)구와 요소구간에 차이가 없었다.
4. 이앙재배에서는 시제품(SRF-100)구에서 요소구보다 수량이 높았으나, 답수 및 건답직파재배에서는 수량이 비슷하였다. 옥수수는 시제품(SRF-100)구가 이삭장이 길고, 이삭경이 굵어서 요소구보다 수량성이 높았다. 고추, 배추와 무는 시제품(SRF-100)구와 요소구간에 수량의 차이가 없었다.
5. 질소흡수량과 질소이용율은 벼, 옥수수, 고추, 배추와 무에서 시제품(SRF-100)구가 요소구보다 높았다.